

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 12 月 18 日 (18.12.2003)

PCT

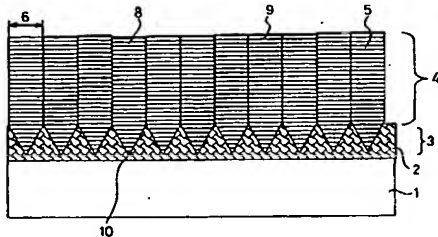
(10) 国際公開番号  
WO 03/105545 A1

- (51) 国際特許分類: H05K 1/09, 3/38, B32B 15/08, C25D 7/06, C23C 14/32
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04925
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 17 日 (17.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-167632 2002 年 6 月 7 日 (07.06.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市 大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平中 弘一 (HIRANAKA, Kouichi) [JP/JP]; 〒790-0011 愛媛県 松山市 千舟町 2-3-15 Ehime (JP). 仲神 竜一 (NAKAGAMI, Ryuichi) [JP/JP]; 〒791-0303 愛媛県 温泉郡 川内町 北方甲 6 4 0 Ehime (JP). 福岡 三洋 (FUKUOKA, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒790-1101 愛媛県 松山市 久米窪田 8 8 8-3 0 3 Ehime (JP). 山下 資浩 (YAMASHITA, Motohiro) [JP/JP]; 〒790-0862 愛媛県 松山市 湯渡町 6-1 7 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 東島 隆治, 外 (HIGASHIMA, Takaharu et al.); 〒530-0001 大阪府 大阪市 北区 梅田 3 丁目 2-1 4 大弘ビル 東島特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: FLEXIBLE PRINTED CIRCUIT BOARD AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: フレキシブルプリント回路基板及びその製造方法



(57) Abstract: A flexible printed circuit board that exhibits extremely high adherence and realizes superfine patterning by etching; and a process for producing the same. In particular, a flexible printed circuit board produced by forming a copper thin-film constituted of copper or an alloy composed mainly of copper directly on at least one side of a plastic film substrate (1) and thereafter covering the copper thin-film with copper by an electroplating method, wherein the copper thin-film has a double layer structure having a layer at least containing a crystal structure formed on its front surface side, which crystal structure exhibits an X-ray relative intensity ratio at crystal lattice plane index (200)/(111) of 0.1 or below.

(57) 要約:

本発明は、密着性が非常に強固でエッチングによる高精細パターン化が可能なフレキシブルプリント回路基板及びその製造方法である。本発明においては、プラスチックフィルム基板（１）の少なくとも片面に直接銅または銅を主成分とする合金からなる銅薄膜を形成し、さらにその銅薄膜に電解メッキ法により銅が形成されたフレキシブルプリント回路基板において、前記銅薄膜が少なくとも結晶構造を含む層を表面側に形成する２層構造を有し、前記結晶構造が結晶格子面指数（２００）／（１１１）でのＸ線相対強度比が０．１以下である。



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### フレキシブルプリント回路基板及びその製造方法

#### 技術分野

本発明は、携帯電話、PDA（パーソナル・デジタル・アシスタント）、ノートブック型パーソナルコンピュータ、デジタル・スチル・カメラ、及び液晶ディスプレイ等の電子回路に利用されるフレキシブルプリント回路基板及びその製造方法に関するものである。

#### 背景技術

現在、携帯型電子機器に使用されるフレキシブル銅張積層板としては、ポリイミドフィルムやポリエステルフィルムの表面に銅箔を接着剤で固着した材料が主流である。近年、携帯型電子機器は小型軽量化及び高機能化により、高精細回路パターンを有し、高周波特性の優れたフレキシブル回路基板が要求されている。例えば、高精細回路パターンのライン・スペースとしては $25\mu\text{m}$ 以下といった形状が要求され、またベアチップ実装に対応するよう高精度化の要求も高まっている。プラスチックフィルムに銅箔を貼り合わせる従来のフィルムにおいては、接着剤の耐熱性向上や銅箔の薄型化により高密度細線化に対応しているが、軽量化や高機能化に対しては充分なものではなかった。また、従来のフィルムにおいて

は接着剤の使用に起因する寸法精度の低下や電気特性の低下等の解決すべき課題があった。

さらに、厚み  $10\ \mu\text{m}$  以下の高精細回路パターンの形成方法においては、特に高精細回路パターンとフィルム基板との貼り合わせ工程内での取扱が難しく、皺の発生や不純物の付着等の問題があった。

前述の従来における問題を解決するために、プラスチックフィルム基板上に銅を直接成膜する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法及び銅メッキ法が検討されている。これらの成膜方法によれば、フィルム基板と銅薄膜との間に接着剤が介在しないために、前述の接着剤に起因する欠点がなくなるとともに、電気絶縁性や誘電率などの電気特性が優れたプリント回路基板が得られるという効果を有していた。しかしながら、これらの成膜方法は必要な厚み  $5\sim 10\ \mu\text{m}$  を形成するのに時間がかかること、及びプラスチックフィルム基板と銅薄膜との密着強度が充分でないという問題があった。

また、蒸着・メッキ法により、プラスチックフィルム基板上に銅薄膜を形成する方法が検討されている。しかし、この蒸着・メッキ法ではメッキ処理の際に酸処理を行う必要があるため、この酸処理のときに蒸着膜が剥離するという問題があった。

以下、従来のフレキシブルプリント回路基板の製造方法について簡単に説明する。

図 1 5 は、日本の特公昭 5 7 - 3 3 7 1 8 号公報に開示されたプリント回路基板の構成を示す断面図である。図 1 5 に示すように、特公昭 5 7 - 3 3 7 1 8 号公報には、プラスチックフィルム基板 1 1 上に中間層 1 2 として、ニッケル、コバルト、パラジウムなどの金属を蒸着し、その蒸着処理の後、更に銅薄膜 1 3 を蒸着して製造されたプリント回路基板が開示されている。このように製造することによりフレキシブルプリント回路基板の剥離強度を改善していた。しかし、電解銅メッキを行った後にそのプリント回路基板を過飽和水蒸気が 2 気圧 1 2 0 ℃ の環境に静置した場合には、所望の剥離強度を維持できないという問題があった。また、この製造方法においては、中間層 1 2 である金属の成膜工程が必要であり、そのためにエッチング処理や排水処理を行わなければならない、コストが増大するという問題があった。

日本の特開平 8 - 3 3 0 7 2 8 号公報には、フィルム中に錫を 0 . 0 2 ~ 1 重量 % 含有するポリイミドフィルムにクロム、クロム合金等を蒸着後その上に銅蒸着を行う方法が提案されている。しかし、この方法ではポリイミドフィルムに錫が存在するために絶縁性が低下し、また、銅蒸着のためにアンカー蒸着層が必要になりエッチング効率も悪くなるという問題があった。さらにこの方法もクロム系合金の成膜コスト及び排水処理コストがかかるともに、環境負荷が大きいという解決すべき課題があった。

日本の特許 2 9 8 2 8 5 1 号の明細書（特開平 6 - 2 2 8 7 3 8 号公報）には、プラスチックフィルム基板と銅薄膜との接着力を向上させるために、窒素の容積比約 0 . 0 9 % から約 5 0 % を含む雰囲気中で、銅のスパッタリングを行う製造方法が開示されている。しかしながら、スパッタリングでは銅原子の運動エネルギーはせいぜい 5 e V （最高で 5 0 e V ）であり、プラスチックフィルムの表面状態により剥離強度のばらつきもあり、製品目標とする剥離強度 1 k g / c m を得られないという問題があった。

日本の特開平 5 - 2 5 1 5 1 1 号公報には、酸素等の混合ガスを用いてポリイミドフィルム表面にドライエッチングを実施して粗化面（微細凹凸）を形成した後、当該粗化面に窒素を含むガスを用いて放電プラズマ処理することにより、銅との結合作用が強い官能基をポリイミドフィルム表面に生成させる製造方法が提案されている。このように、銅との結合作用が強い官能基をポリイミドフィルム表面に生成させた後、その表面に銅を蒸着して銅薄膜を形成している。この製造方法によれば、確かに剥離強度が向上する傾向はあるが、ポリイミドフィルムの表面状態によりエッチング特性やプラズマ処理の効果が異なっている。すなわち、ポリイミドフィルムの表面状態によりエッチングで形成される凹凸の度合いがばらついたり、官能基の生成の度合いも異なっている。したがって、特開平 5 - 2 5 1 5 1 1 号公報で開示された製

造方法により製造されたポリイミドフレキシブルプリント回路基板では、銅薄膜の剥離強度がばらつき、所望の強度を満足しない場合があった。さらに、開示された製造方法においては、反応性イオンエッチング装置を用いてプラズマ処理を行っているが、このような製造方法では、イオン化された窒素プラズマの運動エネルギーはせいぜい 5 eV から 10 eV であり、官能基の生成が十分ではなかった。また、この製造方法においては運動エネルギーが低いため、プラスチックフィルムの表面状態により官能基の生成がより強く依存し、プラスチックフィルム上に確実に官能基を生成することができないという問題があった。

日本の特許 890408 号の明細書（特開昭 49-61031 号公報）の薄膜製造装置においては、基板を取りつける導電性基板ホルダにコンデンサーを介して高周波電力を印加し、実質的に負の自己誘起電圧を生ぜしめて、剥離強度を向上させる薄膜形成装置が用いられている。しかし、特許 890408 には、プラスチックフィルムにおける金属薄膜の具体的な成膜条件と、プラスチックフィルムと金属薄膜との剥離強度の関係、及び剥離強度が強い膜構造と成膜条件との関連については一切開示されていない。

日本の特開平 11-117060 号公報には、ポリイミドフィルムの表層部をプラズマまたはコロナ放電等の物理的手段あるいは薬品等を用いる化学的手段により処

理して変質ポリイミド層を形成することが開示されている。この変質ポリイミド層はイミド環を開環して生成したカルボキシル基と、イミド環の窒素及び／またはイミド環が開環して生成した第二アミドの窒素と結合したベンゼン環に少なくとも1つの水酸基が付加された分子構造を有している。特開平11-117060号公報に開示された技術においては、形成された変質ポリイミド層上には、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の乾式めっき法により、金属、例えば銅が被覆されている。しかし、水酸基の酸素は銅の酸化を $\text{Cu}_2\text{O}$ から $\text{CuO}$ へと変化させて密着性の劣化をもたらすため、銅箔膜の剥離強度をばらつかせる原因となっていた。

日本の特開昭64-8264号公報には、酸素ガスにより低温にてプラズマ処理したプラスチックフィルムに対して、酸素を0.01～10%含有するアルゴンを含む混合ガスのプラズマ中を通過した金属粒子、例えば銅を付着させる成膜方法が開示されている。しかし、前述の特開平11-117060号公報に開示された技術と同様に、プラスチックフィルムの表層部に形成された水酸基の酸素は、銅の酸化を $\text{Cu}_2\text{O}$ から $\text{CuO}$ へと変化させて密着性の劣化をもたらすため、銅箔膜の剥離強度をばらつかせる原因となっていた。

日本の特開平11-92917号公報には、ポリイミドフィルムの表面をプラズマ処理により改質して、その改質された表面に、例えばクロム、ニッケル、又はチタ



ンの金属薄膜を形成することが開示されている。そして、前記の金属薄膜の上には、真空蒸着により銅被膜が形成され、さらにその上に電気銅めっきを施すことが教示されている。特開平 1 1 - 9 2 9 1 7 号公報に開示されたプラズマ改質においては、ポリイミドフィルムの酸素と炭素の比率 (O / C) を 0 . 2 6 から 0 . 4 5 の間に改質している。この被膜製造方法において、前述の特開平 1 1 - 1 1 7 0 6 0 号公報と特開昭 6 4 - 8 2 6 4 号公報に開示された技術と同様に、膜中に取り込まれた酸素は銅の酸化を  $Cu_2O$  から  $CuO$  へと変化させて密着性の劣化をもたらすため、銅箔膜の剥離強度をばらつかせる原因となっていた。

米国特許第 5 1 7 8 9 6 2 号明細書には、ポリイミドフィルム表面を、電子サイクロトロン共鳴プラズマを生成する装置 (Electron Cyclotron Resonance plasma generator : E C R プラズマ発生装置) を用いてプラズマ処理することにより、カルボニル基、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、イミノ基、イミド基、及びシアノ基に属する窒素を含む官能基を生成し、且つポリイミドフィルムの劣化を抑えた形で金属の生成を行う技術を開示している。米国特許第 5 1 7 8 9 6 2 号明細書に開示された技術では、窒素やアンモニアガスを用いた表面改質後のポリイミドの窒素濃度が増加する。しかし、運動エネルギーが 5 0 e V 以下と低いため、E C R プラズマ処理により酸素濃度を減少させることができない。ポリ

イミドフィルムの表面層の酸素は、銅を直接堆積したプラスチックフィルム基板の信頼性を悪化させる要因となる。さらに、ECRプラズマ処理においてはサイクロトロン周波数2.45GHzを満足するように装置構造が限定されており、このECRプラズマ処理装置と蒸着装置とを1つの製造ライン上の構成とする必要がある。このため、製造装置は、大掛かりな装置となり、表面改質処理工程と蒸着工程が長く、複雑で、コストも高くなるという問題を有していた。

日本の特開平5-287500号公報には、金属蒸気をフィルム上に蒸着させるのと同時に、又はそれと交互にイオン源から加速された窒素ガスイオンをフィルムに照射する基板製造方法が開示されている。この基板製造方法によれば、金属層とポリイミド界面に金属元素と窒素との混合層を形成して、密着性を改善している。しかし、特開平5-287500号公報に開示された基板製造方法によれば、窒素イオンの加速電圧は5KeVと高く、そのため高エネルギーイオンによるポリイミドの劣化のおそれがあった。

日本の特開2001-151916号公報には、酸化アルミニウム又は二酸化ケイ素を含むポリイミドフィルムにプラズマ処理を実施し、圧力勾配型放電によるイオンプレーティング法で銅薄膜を形成する製造方法が開示されている。特開2001-151916号公報に開示された製造方法においては、イオンプレーティング法で

銅薄膜を形成する際に、銅薄膜を結晶格子面指数（200）／（111）でのX線相対強度比が0.37～0.46であることを規定している。しかし、酸化アルミニウム又は二酸化ケイ素が高精細回路パターン上に現われる場合にはパターン欠陥となる。また、結晶格子面指数（200）と（111）の結晶が混在するために、両方の結晶間に多数の粒界が発生し、耐薬品性が劣るという問題があった。また、各結晶及び粒界によりそれぞれエッチング速度が異なるため、高精細回路パターンの寸法精度はばらつくという問題があった。

本発明の目的は、以上のような各種従来技術における問題点を解決するものであり、銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜をプラスチックフィルムに強固に直接接着する技術を提供することである。特に、本発明の目的は、プラスチックフィルムの少なくとも片面に銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜を直接接着したフレキシブルプリント回路基板において、成膜するプラスチックフィルム基板の状態を制御し、銅薄膜の成膜条件を最適化することにより、プラスチックフィルムと銅薄膜との界面構造及び引き続き成長させる銅薄膜の結晶構造を所望の構造に制御して、密着性が非常に強固でエッチングによる高精細回路パターン化が可能なフレキシブルプリント回路基板を安価に提供することにある。

発明の開示

本発明に係るフレキシブルプリント回路基板は、上記の目的を達成するために、以下のように構成した。

(1) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板は、プラスチックフィルム基板の少なくとも片面に直接銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜を有し、前記銅薄膜が表面側に少なくとも結晶構造を有する表面層と、当該表面層と前記プラスチックフィルム基板との間に形成された底面層との2層構造を持ち、前記表面層の結晶構造が結晶格子面指数(200)/(111)でのX線相対強度比が0.1以下である。

(2) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板において、結晶構造を有する表面層は少なくとも結晶格子面指数(111)を有する結晶粒で構成され、且つ前記結晶構造が柱状構造で構成することが好ましい。

(3) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板において、結晶構造を有する表面層は少なくとも結晶格子面指数(111)を有する柱状の結晶粒で構成され、前記結晶粒が円柱状、又は多角形柱状、又はそれらの混合された形状の何れかにより構成することが好ましい。

(4) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板において、結晶構造を有する表面層は少なくとも結晶格子面指数(111)を有する柱状の結晶粒で構成され、前記結晶粒がプラスチックフィルム基板に接する底面層側が針状となるよう構成することが好ましい。

(5) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板に、

において、結晶構造を有する表面層を構成する結晶格子面指数（１１１）の柱状の結晶粒が、前記結晶格子面指数（１１１）の面がプラスチックフィルム面に平行に優先配向するよう構成することが好ましい。

（６） 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板において、プラスチックフィルム基板上の銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜が少なくとも結晶格子面指数（１１１）を有する結晶粒で構成され、前記結晶粒と前記プラスチックフィルム基板間に多結晶の銅薄膜からなる底面層を有することが好ましい。

（７） 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板は、プラスチックフィルム基板の少なくとも片面に直接銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜を形成し、さらに当該銅薄膜に電解メッキ法により銅が形成されており、

前記プラスチックフィルム基板上の銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜は、少なくとも結晶格子面指数（１１１）を有する結晶粒で構成され、前記結晶粒の短い方の粒子径が２０ｎｍから１００ｎｍである。

（８） 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板において、プラスチックフィルム基板上の銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜が少なくとも結晶格子面指数（１１１）を有する結晶粒で構成され、前記結晶粒と前記プラスチックフィルム基板間に多結晶の銅薄膜からなる底面層を有するよう構成することが好ましい。

（９） 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板に

において、プラスチックフィルム基板に接する銅又は銅を主成分とする合金からなる底面層の銅薄膜が球状構造を有するよう構成することが好ましい。

(10) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板において、プラスチックフィルム基板の少なくとも片面に直接銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜を形成し、さらに当該銅薄膜に電解メッキ法にて銅が形成されており、

前記プラスチックフィルム基板上の銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜が少なくとも2層構造を有し、プラスチックフィルム基板に接する底面層の銅薄膜が球状構造であり、底面層上の表面層の銅薄膜が柱状構造であり、且つ底面層の球状構造の直径が表面層の柱状構造の粒子径に比べて小さく構成することが好ましい。

(11) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板において、プラスチックフィルム基板の少なくとも片面に直接銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜を形成し、さらにその銅薄膜に電解メッキ法にて銅が形成されたフレキシブルプリント回路基板において、

プラスチックフィルム基板と銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜との界面における凹凸面の振れ幅が0.5 nmから10 nmの範囲内であることが好ましい。

(12) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板において、プラスチックフィルム基板に接する銅又は銅を主成分とする合金からなる底面層の銅薄膜が多結晶で

あることが好ましい。

(13) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板において、プラスチックフィルム基板に接する銅又は銅を主成分とする合金からなる底面層の銅薄膜は直径10 nmから80 nmの球状構造であることが好ましい。

(14) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板において、プラスチックフィルム基板に接する銅又は銅を主成分とする合金からなる底面層の銅薄膜の膜厚が10 nmから100 nmが好ましい。

(15) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板において、プラスチックフィルム基板上の銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜の膜厚が100 nmから500 nmであることが好ましい。

(16) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板において、表面層の銅薄膜が結晶格子面指数(111)を有する結晶粒で構成されていることが好ましい。

(17) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板において、表面層を構成する結晶格子面指数(111)を有する結晶粒の短い方の粒子径が20 nmから100 nmであることが好ましい。

(18) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板において、表面層の銅薄膜は、プラスチックフィルム基板に接する底面層側が針状となる柱状構造を有することが好ましい。

(19) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板

において、表面層の銅薄膜が円柱状、又は多角形柱状、又はそれらの混合された形状の何れかで構成されていることが好ましい。

(20) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板において、プラスチックフィルム基板が、ポリイミドフィルム、テフロン（登録商標）、及び液晶ポリマーから選ばれる少なくとも1つの材料から構成されることが好ましい。

(21) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の製造方法は、プラスチックフィルム基板を真空中で脱水処理する工程と、

真空中に窒素を含む混合ガスを導入する工程と、

銅又は銅を主成分とする合金からなる金属を溶融させる工程と、

安定放電手段により前記プラスチックフィルム基板に高周波電力を印加し、グロー放電を発生させる工程と、

前記混合ガスと金属をイオン化し、グロー放電により誘起される負のバイアス電圧により、前記イオンを加速し、前記金属を前記プラスチックフィルム基板に蒸着する蒸着工程と、を有し

前記蒸着工程において、少なくとも窒素とアルゴンが導入されることが好ましい。

(22) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の製造方法は、プラスチックフィルム基板を真空中で脱水処理する工程と、



少なくとも窒素を含む混合ガスを導入し、前記プラスチックフィルム基板に安定放電手段により高周波電力を印加しグロー放電させ、前記混合ガスをイオン化する工程と、

前記プラスチックフィルム工程に誘起される負のバイアス電圧によりイオン化された窒素を含むガスにより、前記プラスチックフィルム基板をプラズマ処理する工程と、

引き続き真空中で、銅又は銅を主成分とする合金からなる金属を熔融させ、アルゴンを含む混合ガスを用いて、前記プラスチックフィルム基板に安定放電手段により高周波電力を印加しグロー放電させ、前記混合ガス及び銅又は銅を主成分とする合金からなる金属をイオン化する工程と、

前記プラスチックフィルム基板に誘起される負のバイアス電圧により前記イオン化された粒子を加速して、前記プラスチックフィルム基板に銅薄膜を蒸着する工程と、を有することが好ましい。

(23) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の製造方法において、プラスチックフィルム基板を真空中で脱水処理する工程は、水の分圧が  $10^{-3}$  Pa 以下となるように脱水する工程を含むことが好ましい。

(24) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の製造方法において、少なくとも窒素を含む混合ガスを用いて実施するプラズマ処理する工程は、圧力を  $10^{-3}$

P a から  $10^{-1}$  P a の範囲で、且つ前記プラスチックフィルム基板に誘起される負のバイアス電圧が 200 V から 1000 V であることが好ましい。

(25) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の製造方法において、少なくとも窒素を含む混合ガスを用いて実施するプラズマ処理する工程は、ガス全体に占める窒素の容積比が約 50 % から約 100 % の間に設定されている窒素及び不活性ガスを含む混合ガスであることが好ましい。

(26) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の製造方法において、銅薄膜をプラスチックフィルム基板に蒸着する工程において、窒素を含む混合ガスは、ガス全体に占める窒素の容積比が約 1 % から約 20 % の間に設定されている窒素及び不活性ガスを含む混合ガスであることが好ましい。

(27) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の製造方法において、銅薄膜をプラスチックフィルム基板に蒸着する工程は、圧力が  $10^{-3}$  P a から  $10^{-1}$  P a の範囲であり、且つ前記プラスチックフィルム基板に誘起される負のバイアス電圧が 200 V から 1000 V であることが好ましい。

(28) 本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の製造方法において、銅薄膜をプラスチックフィルム基板に蒸着する工程において、蒸着初期には蒸着速度が 0 . 1 n m / 秒 から 0 . 5 n m / 秒 で膜厚 10 n m から 100

n m の銅薄膜を成膜し、引き続き蒸着速度が  $0.5 \text{ nm} / \text{秒}$  から  $10 \text{ nm} / \text{秒}$  で成膜して、銅薄膜の全膜厚が  $100 \text{ nm}$  から  $500 \text{ nm}$  であることが好ましい。

発明の新規な特徴は添付の請求の範囲に特に記載したものに他ならないが、構成及び内容の双方に関して本発明は、他の目的や特徴と合わせて図面と共に以下の詳細な説明を読むことにより、より良く理解され評価されるであろう。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の断面構造を模式的に示す断面図である。

図 2 は本発明に係るフレキシブルプリント回路基板における銅薄膜の底面層の粒子の直径と水分圧との関係を示すグラフである。

図 3 は本発明に係るフレキシブルプリント回路基板における銅薄膜の X 線回折パターンを示すグラフである。

図 4 は本発明に係るフレキシブルプリント回路基板における X 線相対強度比  $(200) / (111)$  と  $180^\circ$  引き剥がし強度との関係を示すグラフである。

図 5 は本発明に係るフレキシブルプリント回路基板における銅薄膜の表面層の表面状態を模式的に示す平面図である。

図 6 は本発明に係るフレキシブルプリント回路基板における銅薄膜の表面層の粒子径と  $180^\circ$  引き剥がし強

度との関係を示すグラフである。

図 7 は本発明に係るフレキシブルプリント回路基板における銅薄膜の底面層の球状多結晶の直径と  $180^\circ$  引き剥がし強度との関係を示すグラフである。

図 8 は銅薄膜の底面層 3 とポリイミドフィルムのプラスチックフィルム 1 との境界面の凹凸を示す拡大断面図である。

図 9 は本発明に係るフレキシブルプリント回路基板における銅薄膜の底面層の膜厚と  $180^\circ$  引き剥がし強度との関係を示すグラフである。

図 10 は実施例 1 において用いた成膜装置の概略構成を示す断面図である。

図 11 は実施例 1 において用いた安定放電回路の具体的な回路構成を示す回路図である。

図 12 は透過型電子顕微鏡 (TEM) により実施例 1 の製造方法により製造したフレキシブルプリント回路基板を 19 万倍で撮影した顕微鏡写真である。

図 13 は比較例 1 の製造方法により製造したフレキシブルプリント回路基板を 19 万倍で撮影した顕微鏡写真である。

図 14 は上側の顕微鏡写真は走査電子顕微鏡 (SEM) により実施例 1 の製造方法により製造した表面層の銅薄膜を 10 万倍で撮影した写真であり、下側の顕微鏡写真は走査電子顕微鏡 (SEM) により比較例 1 の製造方法により製造した表面層の銅薄膜を 10 万倍で撮影し

た写真である。

図 1 5 は従来のフレキシブルプリント回路基板の断面を模式的に示した断面図である。

図 1 6 は図 3 に示した銅薄膜の X 線回折パターンの一部を拡大したグラフである。

図面の一部又は全部は、図示を目的とした概要的表現により描かれており、必ずしもそこに示された要素の実際の相対的大きさや位置を忠実に描写しているとは限らないことは考慮願いたい。

#### 発明を実施するための最良の形態

図 1 は本発明に係る好ましい実施の形態によるフレキシブルプリント回路基板の断面構造を模式的に示す断面図である。図 1 に示すように、本発明に係るフレキシブルプリント回路基板は、プラスチックフィルム基板 1 の上に銅合金の球状多結晶 2 の集合体で構成された底面層 3 が形成されており、この底面層 3 の上にさらに表面層 4 が積層されている。この表面層 4 は柱状の銅結晶構造で構成されている。

本発明に係るフレキシブルプリント回路基板におけるプラスチックフィルム基板 1 として使用されるポリイミドフィルムは、登録商標のカプトン（東レ・デュポン（株））、登録商標のユーピレックス（宇部興産（株））、登録商標のアピカル（鐘淵化学工業（株））などの商品名として市場で入手できるフィルムを用いる

ことができる。また、テフロン（登録商標）としてはテフロン（登録商標）樹脂 P T F E（ポリテトラフルオロエチレン樹脂）、テフロン（登録商標）樹脂 P F A（パーフロロアルコキシ樹脂）、ナフィオン（登録商標）

（いずれもデュポン社（株）、又は三井・デュポンフロロケミカル（株））の商品名で市場において入手できるフィルムを用いることができる。その他のフッ素樹脂のテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等も使用し得る。

液晶ポリマーとしては、登録商標のベクスター（（株）クラレ）などの商品名で市場において入手できるフィルムを用いることができる。

まず、本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の製造方法について説明する。

本発明においては、フレキシブルプリント回路基板に用いるフィルムのガラス転移温度を考慮して真空中で、プラスチックフィルムから発生する水分量が分圧  $10^{-3}$  Pa 以下となるように脱水処理を行う。この脱水処理は、フレキシブルプリント回路基板の耐熱温度を考慮して行われる。具体的な脱水処理としては、プラスチックフィルム基板 1 を加熱する加熱処理を行うか、不活性ガスを導入してプラズマ処理を行うか、あるいはこれらの処理を併用する方法がある。併用する方法は他の方法に比べてより短い時間で脱水処理を行うことが可能である。

銅薄膜の形成工程において、プラスチックフィルム基板 1 の表面に介在する水分がプラスチックフィルム基板 1 上に成長する銅薄膜の結晶状態に強く影響を与えることを発明者らは見出した。

図 2 はポリイミドフィルムのプラスチックフィルム基板 1 に銅を主成分とする合金からなる銅薄膜を約 50 nm 成膜した場合の銅薄膜の粒子径（粒子の直径）と水分圧との関係を示すグラフである。

以下、図 2 に示した実験結果を得るために発明者らが行ったプラスチックフィルム基板 1 であるポリイミドフィルム上に銅薄膜を形成するための具体的な製造方法について説明する。

ポリイミドフィルム上に銅薄膜を形成するために、発明者らはポリイミドフィルムを保持する導電性基板ホルダに安定放電手段により高周波電力を印加して、実質的にポリイミドフィルムに負のバイアス電圧を誘起できる成膜装置を用いた。まず、ポリイミドフィルムであるプラスチックフィルム基板 1 を導電性基板ホルダに保持して成膜装置に収納して、到達真空度  $10^{-3}$  Pa 以下まで真空排気した。水分圧は 4 重極質量分析器を用いて水分圧を測定した。所定の水分圧を達成したとき、銅の含有量 99.99% の銅金属を熔融させた。さらに、ガスの窒素の容積比が 5% を含むアルゴンガスを導入し、成膜装置内の圧力を  $10^{-2}$  Pa とした。

次に、プラスチックフィルム基板 1 を保持する導電性

基板ホルダに安定放電手段により周波数 13.56 MHz の高周波電力 300 W を印加して、グロー放電を発生させる。このようにグロー放電を発生させた状態で、成膜速度 0.2 nm / 秒で約 50 nm の銅薄膜をプラスチックフィルム基板 1 上に成膜した。水分圧以外の成膜条件は全て同じ条件を用いた。このようにして得られたプラスチックフィルム基板 1 上の銅薄膜は球状の多結晶銅薄膜であった。前述の製造方法により製造したフレキシブルプリント回路基板のポリイミドフィルム上の銅薄膜の表面状態を 30 万倍の走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、銅薄膜を構成する球状多結晶構造の直径を測定した。

図 2 のグラフから理解できるように、水分圧が減少して、水分圧  $10^{-3}$  Pa 以下で、多結晶球状直径は 80 nm 以下となり、水分圧の減少とともに、直径が減少してやがて飽和する傾向を有する。なお、前述のように形成した 50 nm の銅薄膜上に、引き続き銅の成膜速度を変え、0.5 nm / 秒から 10 nm / 秒で、約 250 nm の銅薄膜をポリイミドフィルム上に積層した後、この銅薄膜に電気メッキ銅を 20  $\mu$ m の厚みを付けた。このポリイミドフィルム上に積層した銅薄膜に対して、JIS C 6481 (180 度ピール) に準拠した 180° 引き剥がし試験を行ったところ、直径の減少に伴い引き剥がし強度が増大し、直径 80 nm 以下でほぼ製品目標とする強度 1 kg / cm が得られることがわかった。他のプラスチックフィルムである液晶ポリマー、フッ素樹脂で



も同じ実験を行い同様の傾向が得られた。水はプラスチックフィルムに含有あるいは付着しているだけではなく、治具や反応槽からも供給される場合があり、いずれの場合でも、成膜直前に成膜装置において水分圧  $10^{-3}$  Pa 以下とすることが好ましく、より安定に剥離強度を実現するには水分圧  $10^{-4}$  Pa 以下がより好ましい。

前述のように、水分圧  $10^{-3}$  Pa 以下に脱水処理した後、真空中に窒素を含む混合ガスを導入し、真空度を  $10^{-3}$  Pa  $\sim$   $10^{-1}$  Pa とし、銅又は銅を主成分とする合金からなる金属を熔融させる。銅又は銅を主成分とする合金からなる金属は、好ましくは銅の全重量比に占める割合が 99.99% 以上の合金を用いる。窒素を含む混合ガスは、窒素の容積比が約 1% から 20% を含む不活性ガスを用いることができる。不活性ガスとしては、アルゴン、キセノン、又はクリプトンであり、好ましくはアルゴンを用いる。

次に、安定放電手段によりプラスチックフィルム基板 1 を保持する導電性基板ホルダに高周波電力を印加し、グロー放電を発生させる。ここで安定放電手段としては、例えば可変コンデンサ、抵抗、又はチョークコイルで構成される市販の高周波用整合器が使用できる。ここで用いられる周波数は低い周波数の場合には十分なバイアスを得られない。一方、高い周波数の場合には取扱が困難である。通常、市販の 5 MHz から 100 MHz の周波数帯が使用可能である。発明者らの実験においては、高

周波電源として工業用周波数帯 13.56 MHz を用いた。投入電力は 150 W から 1 KW が適当である。安定放電手段によりプラスチックフィルム基板 1 を保持する導電性基板ホルダに高周波電力が印加されることにより、真空装置内の高周波導入ケーブル 30 のラインと絶縁支持部との間に実質的にコンデンサが形成される。このために、安定なグロー放電が得られ、導電性基板ホルダには負の自己誘起電圧が生ずる。このとき、前述の投入電力により導電性基板ホルダには 200 V から 1000 V の負の自己誘起バイアス電圧を発生させることができる。したがって、導電性基板ホルダに近接するプラスチックフィルム基板 1 にもほぼ実質的に負の自己誘起電圧が印加されると考えられる。前記のグロー放電発生中においては、金属及び窒素を含む混合ガスが励起され、あるいは解離し、あるいはイオン化して、プラスチックフィルム基板 1 の構成原子に対して引抜き反応及び／又は置換反応が生じる。このような引抜き反応及び／又は置換反応を伴いながらイオン化した金属は、高周波電力に応じて 200 eV から 1000 eV の高い運動エネルギーを有してプラスチックフィルム基板 1 に衝突して、プラスチックフィルム基板 1 上に堆積していく。

次に、本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の他の製造方法について説明する。

ポリイミドフィルムのプラスチックフィルム基板 1 上に銅薄膜を形成するための他の製造方法においては、プ

プラスチックフィルム基板 1 に銅薄膜を成膜する工程の前に、少なくとも窒素を含む混合ガスが導入され、安定放電手段によりプラスチックフィルム基板 1 を保持する導電性基板ホルダに高周波電力が印加される。高周波電力の印加により、窒素を含む混合ガスは励起され、あるいは解離し、あるいはイオン化して、プラスチックフィルム基板 1 をプラズマ処理する。

具体的には、窒素の容積比が約 50 % から約 100 % である混合ガスを用い、真空度  $10^{-3}$  Pa から  $10^{-1}$  Pa の範囲で、周波数 13.56 MHz の高周波電力 150 W から 1 KW を印加する。この状態において、グロー放電が発生し、プラスチックフィルム基板 1 近傍には約 200 V から約 1000 V の負の誘起バイアス電圧が生じる。このグロー放電下で窒素を含む混合ガスは、励起され、あるいは解離し、あるいはイオン化してプラスチックフィルム基板 1 を構成する原子に対して引抜き反応及び／又は置換反応を生じる。特に、イオン化した窒素を含む混合ガスは、高周波電力に応じて 200 eV から 1000 eV の高い運動エネルギーを有してプラスチックフィルム基板 1 に衝突する。その結果、プラスチック基板 1 では、炭素と水素の結合を切るばかりでなく、炭素と炭素の結合、炭素と酸素の結合も切り、プラスチックフィルム基板 1 上に高密度のシアノ官能基が形成される。なお、窒素に添加されるガスとしては、アルゴン、キセノン、クリプトンのような不活性ガス、好ましくはアル

ゴンが用いられる。

その後、銅又は銅を主成分とする合金からなる金属を溶融させる。銅又は銅を主成分とする合金からなる金属は、好ましくは銅の全重量比に占める割合が99.99%以上の合金を用いる。次に、アルゴンを含む混合ガスに変えて導入し、真空度 $10^{-3}$ Paから $10^{-1}$ Paの範囲で、安定放電手段によりプラスチックフィルム基板1に高周波電力を印加する。高周波電力の印加によりグロー放電を発生させる。高周波電力の周波数としては13.56MHzが用いられ、投入電力としては150Wから1KWが適当である。安定放電手段によりプラスチックフィルム基板1に対して高周波電力を印加することにより、プラスチックフィルム基板1近傍に窒素とアルゴンガスの場合と同様に200Vから1000Vの負の自己誘起バイアス電圧が発生する。

前述のプラズマ雰囲気中において、銅又は銅を主成分とする合金からなる金属は、混合ガスとともに励起され、あるいは解離され、あるいはイオン化される。イオン化した金属及び混合ガスはバイアス電圧により加速され、プラスチックフィルム基板1に到達する。このとき、金属イオンは、前述のプラズマ処理で形成されたプラスチックフィルム基板1上の窒素官能基であるシアノ官能基と共有結合する。一方、励起され、あるいは解離した金属は、混合ガスとともにプラスチックフィルム基板1上に到達して、プラズマ処理で形成されたプラスチックフ

ィルム基板 1 上の窒素官能基であるシアノ官能基と共有結合する。

本発明に係る製造方法においては、プラスチックフィルム基板 1 の構成原子に対して窒素を介して高密度な共有結合を形成することにより、プラスチックフィルム基板 1 と金属との密着性を極めて向上させることができる。引き続き、プラスチックフィルム基板 1 上に金属の膜を形成することにより、銅又は銅を主成分とする合金からなる金属は、シアノ官能基に結合した金属と金属結合する。この結果、球状多結晶が成長し、続いて柱状の結晶へと成長していく。

プラスチックフィルム基板 1 に銅薄膜を蒸着する窒素を含む混合ガス及びアルゴンを含む混合ガスを用いたいずれの成膜工程においても、成膜速度は、抵抗加熱方式では銅又は銅を主成分とする合金からなる金属を熔融させるタングステンボードに流れる電流を制御するか、あるいは電子ビーム蒸着方式ではエミッタに流れる電流を制御する。この成膜工程において、銅又は銅を主成分とする合金の蒸着速度を  $0.1 \text{ nm/秒}$  から  $0.5 \text{ nm/秒}$  とし、プラスチックフィルム基板 1 に接する底面層 3 の銅薄膜を膜厚  $10 \text{ nm}$  から  $100 \text{ nm}$  で成膜する。その後、引き続き連続して、電流を上げ  $0.5 \text{ nm/秒}$  から  $10 \text{ nm/秒}$  の成膜速度で表面層 4 となる銅薄膜を成膜する。

プラスチックフィルム基板 1 に接する底面層 3 とその

上層である表面層 4 との合計膜厚は、 $100\text{ nm}$  から  $500\text{ nm}$  となるように成膜する。底面層 3 の蒸着時の成膜速度は、底面層 3 を構成する銅薄膜構造と相関がある。

底面層 3 の成膜速度が  $0.5\text{ nm/秒}$  を越えると、プラスチックフィルム基板 1 のシアノ官能基と金属との共有結合に対して、プラスチックフィルム基板表面における金属原子の横拡散（マイグレーション）が優性となり、密着性に効果のある共有結合が不十分となる。このために、底面層 3 を構成する粒子径が大きくなり、引き続き成膜する銅薄膜の表面層 4 の銅合金の粒子径も大きくなる。この結果、プラスチックフィルム基板 1 と銅薄膜との剥離強度が弱くなる。また、このように形成されたフレキシブルプリント回路基板は、耐薬品性や、エッチング時の寸法精度も悪くなる。

一方、底面層 3 の成膜速度が  $0.1\text{ nm/秒}$  より遅い速度では生産性が上がらないという問題がある。したがって、銅薄膜の底面層 3 の蒸着速度は、 $0.1\text{ nm/秒}$  から  $0.5\text{ nm/秒}$  が好ましい。この条件で、底面層 3 の銅薄膜は球状の多結晶で構成され、球状多結晶の直径は  $10\text{ nm}$  から  $80\text{ nm}$  となる。しかも、この条件で形成された底面層 3 上に引き続き成長する銅薄膜の表面層 4 は、均一で緻密な柱状の結晶構造で構成される。

図 3 は前述の本発明に係る製造方法において得られたプラスチックフィルム基板 1 上の銅薄膜の X 線回折パターンである。図 16 は図 3 に示した銅薄膜の X 線回折パ

ターンにおける○で囲んだ部分を拡大して示したグラフである。図3及び図16のX線回折パターンを観察すると、 $2\theta = 43^\circ \sim 44^\circ$ において結晶格子面指数(111)のメインピーク(図3において符号Aにて示すピーク)が見られ、 $2\theta = 50^\circ \sim 51^\circ$ において結晶格子面指数(200)のサブピーク(図3において符号Bにて示すピーク)が見られる。

成膜条件を変えてフレキシブルプリント回路基板を形成し、それぞれのフレキシブルプリント回路基板に関して、結晶格子面指数(200)のピーク強度と結晶格子面指数(111)のピーク強度とのX線相対強度比(200)/(111)と、銅薄膜の剥離強度を検討した。その結果、X線相対強度比(200)/(111)の減少とともに剥離強度が増大することを発明者らは発見した。剥離強度の測定は、上記のように製造されたフレキシブルプリント回路基板に電気メッキで銅を厚み約20  $\mu\text{m}$ 付けて、JIS・C6481(180度ピール)の測定方法に準拠して行った。

図4はX線相対強度比(200)/(111)と180°引き剥がし強度[kg/cm]との関係を示すグラフである。図4のグラフに示されているように、X線相対強度比(200)/(111)の減少とともに180°引き剥がし強度が増加し、特にX線相対強度比(200)/(111) = 0.1以下で剥離強度1 kg/cm以上が得られることがわかった。これは結晶格子面指数

(1 1 1) の銅結晶が優先配向で成長しているためである。このような構造は最充填構造であり、X線相対強度比  $(2 0 0) / (1 1 1) = 0.1$  以下とは、表面層 4 の銅薄膜の 90% 以上が結晶格子面指数 (1 1 1) の結晶で均一に構成されることである。粒子径がより小さい程、より高密度で最充填構造の結晶格子面指数 (1 1 1) が形成され、銅原子同士の電子雲がお互いに十分重なり耐薬品性に優れた銅薄膜を実現できる。したがって、このような最充填構造を有する銅薄膜は、エッチングの均一性も向上し、高精細回路パターンの寸法精度を向上させることが可能となる。

本発明に係る製造方法により製造したフレキシブルプリント回路基板の断面構造を 122 万倍の透過型電子顕微鏡で観察したところ、最充填構造を有する銅薄膜の結晶構造は、結晶粒の長い方がプラスチックフィルム表面に垂直となるような柱状構造を有することがわかった。

図 5 は走査型電子顕微鏡観察による本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の表面構造を模式的に表している。前述の図 1 において符号 2 は銅合金の球状多結晶を示し、この球状多結晶 2 の集合体が底面層 3 を構成している。表面層 4 は柱状の銅結晶構造 5 で構成されている。図 1 に示すように表面層 4 における柱状結晶構造の粒子径 6 を柱状結晶構造における短い方の粒子径とすると、この粒子径 6 は図 5 の走査型電子顕微鏡観察による表面構造に表されている粒子径 7 に相当する。



図 5 に示したように、本発明に係る製造方法により製造したフレキシブルプリント回路基板の銅薄膜の表面構造を 30 万倍の走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、柱状結晶構造における粒子径の短い方 (プラスチックフィルム基板 1 の表面と実質的に平行な面の方) の断面形状が、例えば円柱状結晶 8、多角形柱状結晶 9、又はそれらの混合された形状の結晶であることがわかった。

本発明に係る製造方法により製造したフレキシブルプリント回路基板の縦断面を透過型電子顕微鏡で注意深く観察したところ、図 1 に模式図で示すように、結晶構造を有する表面層 4 を構成する結晶格子面指数 (1 1 1) の柱状結晶粒は、プラスチックフィルム基板 1 に接する底面層 3 の銅薄膜側が針状 10 となることがわかった。

本発明に係る製造方法により製造したフレキシブルプリント回路基板の層構成の結晶構造において、(1 1 1) の結晶格子面指数を有する柱状の結晶粒は、該結晶格子面指数 (1 1 1) の面がプラスチックフィルム基板表面に平行に優先配向することがわかった。これは、透過型電子顕微鏡の観察から得られたフレキシブルプリント回路基板の断面構造において、銅の柱状構造がプラスチックフィルム基板 1 の表面に対して垂直に立設して形成されていることと一致する。

さらに、図 1 に示すように、プラスチックフィルム基板 1 上の銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜に

において、プラスチックフィルム基板 1 と結晶粒との間に多結晶からなる底面層 3 が形成されていることがわかった。該多結晶の銅薄膜の底面層 3 は、プラスチックフィルム基板 1 と銅薄膜の格子緩和を行うとともに、銅薄膜の表面層 4 が成長する際の結晶粒 5 の結晶核（プリカーサ）としても作用する。

次に、本発明に係る製造方法により製造したフレキシブルプリント回路基板の薄膜が従来の製造方法に比較して大きな付着強度を得ることができる理由について説明する。

プラスチックフィルム基板 1 とその上に形成された薄膜との付着力は、アンカー効果のような物理的結合の状態と原子同士の化学的結合の状態とにより大きく左右される。プラスチックフィルム基板 1 の種類が同じ場合には、プラスチックフィルム基板 1 の表面状態及び粒子の衝突時のエネルギーが銅薄膜の剥離強度に大きく影響を与えている。各蒸着方法における粒子のエネルギーを比較すると、真空蒸着法では熱運動エネルギーで  $0.5 \text{ eV}$  程度であり、従来の製造方法であるカソードスパッタリング蒸着法では約  $5 \text{ eV}$ （最高で  $50 \text{ eV}$ ）程度である。

本発明に係る製造方法においては、イオン化された粒子のエネルギーは、プラスチックフィルム基板 1 の近傍に配置される導電性基板ホルダに印加する高周波電力により自由に制御可能である。 $150 \text{ W}$  から  $1000 \text{ W}$  の範囲の高周波電力を導電性基板ホルダに印加することに

より、イオン化された粒子のエネルギーを200 eVから1000 eV程度まで高エネルギー化可能である。さらに、本発明に係る製造方法においては、通常のスパッタリングに比べて1桁以上高真空であるために、粒子の平均自由行程が長く、イオン化された粒子の密度が高いという特徴を有する。このように、本発明に係る製造方法においては、イオン化された粒子は大きなエネルギーを有し、かつ高い粒子密度を持つ。さらに、励起され、あるいは解離された粒子が存在する場合には、それらの粒子がプラスチックフィルム基板1の原子間に侵入する際、プラスチックフィルム基板1の結合力の弱い原子を叩き出すというスパッタリング現象が生じる。さらにこのとき、プラスチックフィルム基板1の構成原子に対する置換反応及び／又は引抜き反応を極めて強力に起こしながら、プラスチックフィルム基板1上に金属を堆積させている。その結果、本発明に係る製造方法によれば、フレキシブルプリント回路基板において強固な膜を確実に形成することが可能となる。

次に、フレキシブルプリント回路基板の製造方法において、プラズマ生成ガスの違いによる効果について説明する。

プラズマ生成ガスとして酸素を用いる場合には、酸素ラジカル（酸素基）が高分子の水素結合を切り、カルボキシル基や水酸基等の官能基を生成する。配線材料である銅を高分子材料の基板上へ蒸着する場合、銅はカルボ

キシル基や水酸基等の官能基と結合し一時的には一価の銅イオン $\text{Cu}_2\text{O}$ となり密着性が向上する。しかし、やがて銅は二価のイオン $\text{CuO}$ となり密着性は劣化していく。したがって、劣化の要因となる酸素は、高分子材料の基板と銅との界面には存在しない方が好ましい。

本発明に係る製造方法において、窒素を含む混合ガスを用いた場合、窒素を含む混合ガスは高周波電力により励起され、あるいは解離され、あるいはイオン化される。これら励起され、あるいは解離され、あるいはイオン化された窒素を含む混合ガスは、プラスチックフィルム基板1の表面及び表面近傍で、置換反応や引抜き反応により、炭素と水素結合の水素、炭素と炭素結合の炭素、又は炭素と酸素結合の酸素を切る。その結果、プラスチックフィルム基板1において結合の切られた炭素に、窒素ラジカル及び／又は窒素イオンが置換反応や引抜き反応により高分子に入り込み炭素と結合してシアノ官能基を生成する。

したがって、フレキシブルプリント回路基板の製造において、窒素を含む混合ガスを用いた場合、従来のアルゴンを基本としたプラズマ生成ガスを用いた場合に比べてプラスチックフィルムの官能基の密度を格段に高く生成することができる。このように、アルゴン又は酸素を窒素に変更して、プラズマ励起種を変えることにより、シアノ官能基の面密度をより増加させて、プラスチックフィルムを構成する原子と金属との化学的な結合の数を

増やすことが可能となる。したがって、スパッタリング蒸着法に比べてより強固に結合力を有する銅薄膜の底面層 3 を形成することができる。官能基の面密度は、底面層 3 を構成する多結晶銅薄膜の球状構造を有する球状多結晶 2 の直径に反映している。

前述の本発明に係る製造方法において、形成される銅薄膜の底面層 3 は、表面層 4 を構成する銅結晶の結晶核（プリカーサ）となる機能を有する。表面層 4 の形成においては、球状多結晶 2 の境界、又は他の多結晶やこれらの混合物で形成された底面層 3 側の境界で銅が成長していき、やがて針状 10 となる柱状の結晶粒 5 が形成される。このように形成された結晶粒 5 の集合体が銅薄膜の表面層 4 となる。

図 6 は、結晶粒 5 の短い方の粒子径 [nm]（例えば図 1 において符号 6 で示す粒子径）と JIS・C6481（180 度ピール）に準拠して行った 180°引き剥がし強度 [kg/cm] との関係を示すグラフである。なお、180°引き剥がし強度試験は、本発明に係る製造方法において、銅薄膜の表面層 4 の成膜条件を変え種々の粒子径の異なるフレキシブルプリント回路基板を製作し、係るフレキシブルプリント回路基板に電気メッキ銅を 20  $\mu$ m の厚みを付けて、180°引き剥がし強度試験を行った。

図 6 に示すように、結晶粒 5 の粒子径の減少とともに、引き剥がし強度は増大する傾向を示す。また、粒子径が

約 80 nm において引き剥がし強度 1 kg / cm 以上を達成し、さらに粒子径を減少させると引き剥がし強度は緩やかに増大し飽和する傾向を示している。なお、粒子径 20 nm では、底面層 3 の成膜時の成膜速度を遅くし、粒子径 20 nm 以下の直径球状の多結晶構造を形成する必要がある、生産性が悪くなるので好ましくない。

本発明に係る製造方法により製造したフレキシブルプリント回路基板を透過型電子顕微鏡で観察したところ、図 1 に模式的に示した断面図に表されているように、プラスチックフィルム基板 1 上の銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜は少なくとも 2 層構造を有している。プラスチックフィルム基板 1 の表面に接する銅薄膜の底面層 3 は球状多結晶 2 の集合体構造であり、底面層 3 上の銅薄膜の表面層 4 は柱状構造の結晶粒 5 の集合体で構成されている。底面層 3 の結晶粒の直径が、表面層 4 の柱状構造の結晶粒 5 の粒子径 6 に比べて小さい場合に、180°引き剥がし強度が増大し、好ましくは、底面層 3 の銅薄膜が球状多結晶 2 の集合体である。発明者らは、底面層 3 の球状多結晶 2 の直径が 10 nm から 80 nm であるとき、この銅薄膜の 180°引き剥がし強度が 1 kg / cm を満足することを実験により確認した。

図 7 は底面層 3 を構成する球状多結晶 2 の直径 [nm] と銅薄膜の 180°引き剥がし強度 [kg / cm] との関係を示すグラフである。この実験において、底面層 3 の成膜条件以外は全て同じ条件で製造した。また、

底面層 3 と表面層 4 の銅薄膜の全膜厚を約 300 nm とした。180°引き剥がし強度試験は、前述の図 6 に結果を示した実験と同様に、300 nm の銅薄膜に電気メッキ銅を約 20  $\mu$ m の厚みを付けて強度試験を行った。

図 7 に示すように、底面層 3 を構成する球状多結晶 2 の直径が小さくなるに従い引き剥がし強度が向上している。このように、球状多結晶 2 の直径が小さくなるのに従い、引き剥がし強度が向上する理由は、球状多結晶構造において球状多結晶 2 の直径の減少するとともに球状多結晶 2 の密度が上がり、互いの接触面積が増大することにより、引き剥がし強度が向上すると解釈される。これは、前述した官能基の密度増加の効果と一致する。

なお、発明者は底面層 3 とプラスチックフィルム基板 1 との境界面における凹凸面の振れ幅（ピークからピークまで）は、0.5 nm から 10 nm が好ましいことを実験により確認している。図 8 は銅薄膜の底面層 3 とポリイミドフィルムのプラスチックフィルム基板 1 との境界面 A の凹凸を示す拡大断面図である。図 8 において、記号 "L" で示す長さが境界面 A における凹凸面の振れ幅である。発明者の実験においては、振れ幅 L が 5 nm 以下であった。本発明により得られるプラスチックフィルム基板 1 の凹凸は振れ幅が 5 nm 以下とほぼ平坦である。これにより、本発明により形成されたポリイミドフィルムは光の散乱が少なく、透明であるため、本発明の応用形態であるチップ・オン・フィルム（Chip on Film）に

において、集積回路（IC）を実装する時のダイボンディング時にプラスチックフィルム基板1の裏面から集積回路の電極位置（パッド位置）が透けて見えるという効果を奏する。したがって、本発明によれば、ポリイミドフィルム上の微細配線と集積回路の電極との位置合わせ精度を向上させることができるため、特に高精細液晶ドライバー用フィルム基板として本発明は有用である。

さらに、発明者らは実験により、銅薄膜の底面層3の膜厚は10nmから100nmであるとき、180°引き剥がし強度が1kg/cmを満足することがわかった。なお、この実験においても180°引き剥がし強度試験はこれまでと同様に電気メッキ銅20μmを厚付けし行った。図9は、このときの実験結果を示すものであり、底面層3の膜厚[nm]と180°引き剥がし強度[kg/cm]との関係を示すグラフである。底面層3の膜厚以外の製造条件は全て同一条件で行った。底面層3と表面層4の銅薄膜の全膜厚は約300nmとした。

図9に示すように、底面層3の膜厚を100nm以上とすると180°引き剥がし強度が1kg/cm未満である。これは、底面層3が100nm以上となると表面層4の柱状構造の結晶粒5が十分成長できず、結晶粒5の間に多結晶層が存在するためと考えられる。なお、膜厚100nm以上の底面層3を有するフレキシブルプリント回路基板では、耐薬品性が劣化するという問題がある。



本発明によれば、プラスチックフィルム基板上の銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜の全膜厚は100 nmから500 nmが生産性上好ましい。銅薄膜の全膜厚が100 nm以下であるとその後の銅メッキの成長にばらつきを生じやすく、500 nmを越えれば生産性が悪く、フレキシブルプリント回路基板のコストアップに繋がる。

#### 実施例

次に、本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の製造方法の具体例を示し、それにより製造したフレキシブルプリント回路基板の特性について観察した結果について説明する。

##### 《実施例1》

本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の製造方法の実施例1における成膜装置においては、高周波発振器からの高周波電力がプラスチックフィルム基板を保持する導電性基板ホルダに印加されてグロー放電が生じ、実質的にプラスチックフィルム基板がグロー放電の陰極となる。このようなグロー放電中において、蒸発金属が励起され、あるいは解離され、あるいはイオン化されて基板上に真空蒸着される。実施例1で用いた成膜装置は、アルゴン等の不活性ガス、又は窒素ガスを導入して、減圧下で使用される。

図 10 は、実施例 1 において用いた成膜装置の概略構成を示す断面図である。図 10 において、チャンバー 23 内には蒸発源となるタングステンボート 25、及び陰極電極となる導電性基板ホルダ 32 が所定位置に設けられている。この導電性基板ホルダ 32 は被蒸着物であるプラスチックフィルム基板 22 を保持できるよう構成されている。導電性基板ホルダ 32 には安定放電回路 29 を介して高周波発振器 28 からの高周波電力を入力するための高周波導入ケーブル 30 が接続されている。高周波導入ケーブル 30 はチャンバー 23 において絶縁支持部 31 により電氣的に絶縁されて保持されている。チャンバー 23 内において高周波導入ケーブル 30 と絶縁支持部 31 は成膜装置の筐体との間で実質的にコンデンサを形成しており、このコンデンサがグロー放電の安定化に大きく寄与している。図 10 に示すように、チャンバー 23 にはガス導入口 21 と排気口 26 が形成されており、チャンバー 23 内は所定ガスにより所定圧に設定できるよう構成されている。

次に、図 10 のように構成された成膜装置を用いてフレキシブルプリント回路基板の製造方法について説明する。

まず、プラスチックフィルム基板 22 を導電性基板ホルダ 32 に装着し、到達真空度  $10^{-3}$  Pa 以下まで真空排気する。次に、プラスチックフィルム基板 22 の水分圧が  $10^{-4}$  Pa 以下となるまで脱水処理を行う。

次に、成膜装置において、真空中に容積比 5 % の窒素を含むアルゴンガスをガス導入口 21 から導入し、真空度  $1 \times 10^{-2}$  Pa とする。タングステンボード 25 に 99.99 % の銅 27 を配置して加熱して熔融させる。銅 27 を熔融させた状態において、安定放電回路 29 によりプラスチックフィルム基板 22 に周波数 13.56 MHz の高周波電力を印加し、グロー放電を発生させる。ここで用いた安定放電回路 29 の具体的な回路構成を図 11 に示す。図 11 に示すように、安定放電回路 29 はチョークコイル 41 と可変コンデンサ 42 により構成されている。但し、本発明において用いる安定放電回路としてはこのような構成に限定されるものではなく、高周波整合器として一般的に用いられているものを使用することが可能である。

実施例 1 において安定放電回路 29 による投入電力は 300 W であった。このとき、プラスチックフィルム基板近傍の導電性基板ホルダ 32 に自己誘起される負のバイアス電圧は 420 V であった。

前述の条件を有する環境において、まずプラスチックフィルム基板 22 に接する銅薄膜の底面層 3 を形成した。このときの成膜条件は、水晶発振子による膜厚モニターを用いて成膜速度が約 0.2 nm / 秒で 99.99 % の純度の銅を用いた。なお、本発明では純銅ではなく銅を主成分とする銅合金を用いることも可能である。この銅合金としては鉄、亜鉛、ニッケル等を含む合金でも本発明

の効果に影響を与えない。

タングステンボード 25 に流れる電流を制御して、底面層 3 となる銅薄膜の膜厚を 60 nm に成膜する。その結果、直径 40 nm の球状多結晶からなる銅薄膜の底面層 3 を形成した。

次に、底面層 3 上に銅薄膜の表面層 4 を形成する。表面層 4 となる銅薄膜は、成膜装置のタングステンボード 25 に流れる電流を増加させ、成膜速度が 5 nm / 秒で、膜厚が 240 nm の薄膜を形成した。表面層 4 の成膜速度は、前述のように 5 nm / 秒に制限されるものではなく 0.5 nm / 秒から 10 nm / 秒までの範囲で全膜厚に応じて設定すれば良い。この範囲であれば、結晶格子面指数 (1 1 1) を有する柱状の結晶粒からなる銅薄膜を形成できることを確認している。

前述の製造方法により得られた銅薄膜を X 線回折パターンで観察した結果が図 3 のグラフである。

図 3 に示すように、 $2\theta = 42^\circ \sim 53^\circ$  の走査範囲に結晶格子面指数 (1 1 1) のメインピーク (図 3 において符号 A にて示すピーク) と (2 0 0) のサブピーク (図 3 において符号 B にて示すピーク) が見られる。さらに両ピークピーク強度比 (2 0 0) / (1 1 1) は、約 10 % 以下である。なお、結晶格子面指数 (1 1 1) の面はプラスチックフィルム基板 22 の表面に平行である。

さらに、前述の製造方法により得られたフレキシブル

プリント回路基板の断面を122万倍の透過型電子顕微鏡で観察したところ、図1に概念的に示したような構造を有し、その表面層4の結晶粒は短い方の粒子径が約60nmの柱状結晶であることがわかった。

本発明に係る実施例1の上記製造方法により得られたフレキシブルプリント回路基板に電気メッキ銅を約20 $\mu$ mの厚みを付けて、JIS C6481(180度ピール)に準拠した180°引き剥がし試験(常態剥離試験)を行った。その結果、約1.2kg/cmの180°引き剥がし強度が得られた。さらに、このフレキシブルプリント回路基板を環境温度121°圧力2kg/cm<sup>2</sup>の過飽和水蒸気オートクレーブ中で24時間静置した後、JIS C6481(180度ピール)に準拠した180°引き剥がし試験を行った。その結果、180°引き剥がし強度1kg/cmが得られた。

さらに、実施例1で製造したフレキシブルプリント回路基板に電気メッキ銅を約20 $\mu$ mの厚みを付けて、2規定塩酸水溶液に5分間浸漬した後、水洗し、環境温度110°で10分間乾燥後、同じくJIS C6481(180度ピール)に準拠して180°引き剥がし試験を行った。その結果、180°引き剥がし強度1.1kg/cmが得られた。

## 《実施例2》

次に、本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の

製造方法の実施例 2 における成膜装置においては、高周波発振器からの高周波電力がプラスチックフィルム基板を保持する導電性基板ホルダに印加されグロー放電を発生し、実質的にプラスチックフィルム基板がグロー放電の陰極となる。このようなグロー放電中において、蒸発金属が励起され、あるいは解離され、あるいはイオン化されて基板上に真空蒸着される。実施例 2 で用いた成膜装置は、アルゴン等の不活性ガス、又は窒素ガスを導入して、減圧下で使用される。実施例 2 の成膜装置は前述の実施例 1 の成膜装置と同じものを使用した。

まず、プラスチックフィルム基板を成膜装置内に装着し、到達真空度  $10^{-3}$  Pa 以下まで真空排気する。ここで、プラスチックフィルム基板の水分圧が  $10^{-4}$  Pa 以下となるまで脱水処理を行う。

次に、成膜装置において、容積比 99.99% の窒素を含む混合ガスを用いて真空度  $10^{-2}$  Pa で、プラスチックフィルム基板に安定放電手段により周波数 13.56 MHz の高周波電力 300 W を印加する。このように高周波電力 300 W を印加して、前記混合ガスをイオン化し、5 分間グロー放電させる。このとき、プラスチックフィルム基板近傍の導電性基板ホルダに自己誘起される負のバイアス電圧は 320 V であった。

その結果、窒素を含む混合ガスは高周波電力により励起され、あるいは解離され、あるいはイオン化される。これら励起され、あるいは解離され、あるいはイオン化

された窒素を含む混合ガスは、プラスチックフィルム基板の表面及び表面近傍で、置換反応や引抜き反応により、炭素と水素結合の水素、炭素と炭素結合の炭素、又は炭素と酸素結合の酸素を切る。これにより、プラスチックフィルム基板において結合の切られた炭素に、窒素ラジカル及び／又は窒素イオンが置換反応や引抜き反応により高分子に入り込み、炭素と結合してシアノ官能基を生成する。したがって、実施例 2 の製造方法によれば、高密度のシアノ官能基をプラスチックフィルム基板上に生成できる。

引き続き真空中で成膜装置において 99.99% の銅を溶融させる。次に容積比 99.99% のアルゴンを含む混合ガスの導入に切り換えて、真空度  $1.0 \times 10^{-2}$  Pa とする。この状態で、プラスチックフィルム基板に安定放電手段により周波数 13.56 MHz で高周波電力 300 W を印加して、グロー放電させる。このとき、プラスチックフィルム基板近傍に自己誘起される負のバイアス電圧は 420 V であった。グロー放電下で銅の成膜速度が 0.1 nm/秒から 0.5 nm/秒までの範囲となるように、蒸着源の電流を制御して銅薄膜の底面層を膜厚 60 nm 成膜する。引き続き、成膜速度が 0.5 nm/秒から 10 nm/秒までの範囲となるように蒸着源の電流を増加させて銅薄膜の表面層を膜厚 240 nm で成膜した。

上記のように実施例 2 の製造方法において得られた銅薄膜を X 線回折パターンで観察すると、前述の実施例 1

と同様に  $2\theta = 42^\circ \sim 53^\circ$  の走査範囲に結晶格子面指数  $(111)$  のメインピークと  $(200)$  のサブピークが見られた。両ピーク強度比  $(200) / (111)$  は、約 5 % であった。なお、結晶格子面指数  $(111)$  の面はプラスチックフィルム基板の表面に平行である。さらに、実施例 2 の製造方法により製造したフレキシブルプリント回路基板を 122 万倍の透過型電子顕微鏡で観察したところ、表面層の結晶粒は短い方の粒子径が 40 nm 程度の柱状結晶であることがわかった。

本発明に係る実施例 2 で製造したフレキシブルプリント回路基板に電気めっき銅を約  $20 \mu\text{m}$  厚付けして、JIS C 6481 (180 度ピール) に準拠した 180°引き剥がし試験を行った。その結果、約  $1.1 \text{ kg} / \text{cm}$  の 180°引き剥がし強度が得られた。

実施例 2 で製造したフレキシブルプリント回路基板におけるプラスチックフィルム基板関するプラズマ処理の効果を調べるために、協和界面科学(株)製、形式 CA-C の F A C E 接触角計を用い、純水を液滴して接触角を測定した。実施例 2 においてプラズマ処理したプラスチックフィルム基板であるポリイミドフィルムの接触角は 60 度から 70 度であり、未処理のポリイミドフィルムの接触角は 70 度から 80 度であった。このような接触角より得られるプラズマ処理したポリイミドフィルムの表面張力は、その接触角に応じて  $52.5 \text{ dyne} / \text{cm}$  から  $47.0 \text{ dyne} / \text{cm}$  であり、未処理ポリイミド



フィルムに比べて表面張力は約  $5 \text{ dyne/cm}$  増大していた。本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の製造方法を用いれば、プラズマ処理したポリイミドフィルムの表面張力が小さい値の場合でも、所望の値の引き剥がし強度を得ることができることがわかった。ポリイミドフィルムにプラズマ処理して  $58 \text{ dyne/cm}$  以上の表面張力を付与してフレキシブルプリント回路基板を製造することが日本の特許 2135958 号明細書に記載されている。しかし、本発明の製造方法によれば、ポリイミドフィルムにプラズマ処理を実施することにより、 $58 \text{ dyne/cm}$  以上の表面張力を付与する必要がなく、それ以下の表面張力でも容易に  $180^\circ$  引き剥がし強度を  $1 \text{ kg/cm}$  以上にするができることがわかった。

同様に、フッ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレン PTFE 樹脂の未処理試料で純水を液滴した接触角は  $115^\circ$  であり、表面張力は約  $20 \text{ dyne/cm}$  であった。この PTFE 樹脂に対して、本発明に係るプラズマ処理を行うことにより、表面張力は約  $7 \text{ dyne/cm}$  増大した。本発明に係る製造方法において、プラズマ処理した PTFE 樹脂をプラスチックフィルム基板として用いることにより、ポリイミドフィルムよりかなり低い表面張力でも、ポリイミドフィルムと同様に  $180^\circ$  引き剥がし強度が  $1 \text{ kg/cm}$  以上であるフレキシブルプリント回路基板を提供できた。

## 《 比較例 1 》

次に、比較例 1 として製造したフレキシブルプリント回路基板の製造方法について説明する。

成膜装置において、比較例 1 のフレキシブルプリント回路基板は、脱水処理の水分圧を  $10^{-2}$  Pa とした以外は、前述の実施例 1 の製造方法と同じ条件で製造した。銅薄膜の底面層の膜厚は約 60 nm であり、銅薄膜の表面層の膜厚は約 240 nm であった。このように形成されたフレキシブルプリント回路基板に電解メッキ銅を約 20  $\mu$ m 厚付けし、JIS C 6481 (180°ピール) に準拠した 180°引き剥がし試験を行った。その結果、180°引き剥がし強度は、約 0.7 kg/cm であった。

また、上記のように形成したフレキシブルプリント回路基板に電気めっき銅を約 20  $\mu$ m 厚付けし、2 規定塩酸水溶液に 5 分間浸漬した後、水洗して環境温度 110°で 10 分間乾燥した。この 10 分間乾燥の後、同じく JIS C 6481 (180 度ピール) に準拠した 180.°引き剥がし試験を行った。その結果、180°引き剥がし強度は、0.3 kg/cm であった。このように比較例 1 のフレキシブルプリント回路基板は、著しく、引き剥がし強度が低下していた。

さらに、比較例 1 の銅薄膜表面層の粒子径を調べたところ、粒子径は約 130 nm であった。また、比較例 1

のフレキシブルプリント回路基板における断面構造を19万倍透過型電子顕微鏡で観察したところ、底面層を構成する球状直径は約120nmであり、しかも、球状多結晶の間に非晶質銅が形成されていることがわかった。

#### 《比較例2》

次に、比較例2として製造したフレキシブルプリント回路基板の製造方法について説明する。

成膜装置において、比較例2のフレキシブルプリント回路基板は、プラズマ処理、及び銅薄膜を成膜するときに、窒素ガスを用いず、容積比99.99%のアルゴンを用いて製造した。比較例2において、他の成膜条件は前述の実施例1の製造方法と同じであった。銅薄膜の底面層の膜厚は約60nmであり、銅薄膜の表面層の膜厚は約240nmであった。このように形成されたフレキシブルプリント回路基板に電解メッキ銅を約20μmの厚みを付けて、JIS C6481（180°ピール）に準拠した180°引き剥がし試験を行った。その結果、180°引き剥がし強度は0.3kg/cmであった。比較例2のフレキシブルプリント回路基板における銅薄膜の表面層の粒子径を調べたところ、粒子径は約120nmであった。

また、比較例2のフレキシブルプリント回路基板における断面構造を19万倍透過型電子顕微鏡で観察したところ、底面層を構成する球状直径は約110nmであっ

た。

図 1 2 は透過型電子顕微鏡 (TEM) により実施例 1 の製造方法により製造したフレキシブルプリント回路基板を 19 万倍で撮影した顕微鏡写真である。このフレキシブルプリント回路基板の銅薄膜の表面層には、透過型断面測定に際して、被検査対象である銅薄膜表面を保護するために導電性金属である白金-パラジウム (Pt-Pd) とタングステン (W) の膜によりコーティングされている。図 1 3 は比較例 1 の製造方法により製造したフレキシブルプリント回路基板を 19 万倍で撮影した顕微鏡写真である。図 1 2 及び図 1 3 の顕微鏡写真においてポリイミドフィルムのプラスチックフィルム基板は白地であるため線によりその領域を示す。図 1 2 の顕微鏡写真を詳細に検討すると表面層と底面層との境界において針状の結晶があり、図 1 2 における底面層の結晶は図 1 3 の比較例に比べて小さくなっている。すなわち、図 1 2 に示す表面層は粒子径が小さく、結晶性がよい。そして、底面層の球状の多結晶径が小さく形成されている。このため、表面層と底面層との間の剥離強度は大きくなっている。一方、図 1 3 に示す比較例 1 の表面層は粒子径が大きく、結晶性が悪くなっている。そして、底面層の多結晶径が大きく形成されている。このため、比較例 1 における表面層と底面層との間の剥離強度は実施例 1 に比べて小さくなっている。

図 1 4 の (a) の顕微鏡写真は走査電子顕微鏡 (SEM)

M) により実施例 1 の製造方法により製造したフレキシブルプリント回路基板における表面層の銅薄膜を 10 万倍で撮影した写真である。図 14 の (b) の顕微鏡写真は走査電子顕微鏡 (SEM) により比較例 1 の製造方法により製造したフレキシブルプリント回路基板における表面層の銅薄膜を 10 万倍で撮影した写真である。図 14 の顕微鏡写真から明らかなように、本発明の製造方法による実施例 1 の表面層の銅薄膜は、比較例 1 に比べて粒子径が小さく形成されている。

なお、発明者らは底面層 3 とプラスチックフィルム基板 1 との境界面における凹凸面の振れ幅  $L$  (図 8) は、 $0.5 \text{ nm}$  から  $10 \text{ nm}$  が好ましいことを実験により確認しており、特に好ましいのは振れ幅  $L$  が  $5 \text{ nm}$  以下であった。

以上、実施の形態において実施例と比較例を用いて詳細に説明したところから明らかなように、本発明は次の効果を有する。

本発明によれば、銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜をプラスチックフィルムに強固に直接接着することが可能となる。

本発明によれば、プラスチックフィルムの少なくとも片面に銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜を直接接着したフレキシブルプリント回路基板において、成膜すべきプラスチックフィルム基板表面の状態を制御し、銅薄膜の成膜条件を最適化することにより、プラス

チックフィルムと銅薄膜との界面構造及び引き続き成長させる銅薄膜の結晶構造を制御し、密着性が非常に強固でエッチングによる高精細回路パターン化が可能なフレキシブルプリント回路基板を安価に提供することができる。

本発明に係るフレキシブルプリント回路基板は、密着性が非常に強固でエッチングによる高精細パターンを有することが可能となる。また、本発明に係るフレキシブルプリント回路基板の製造方法によれば、密着性が非常に強固でエッチングによる高精細パターンを形成することが可能となり低コストでフレキシブルプリント回路基板を製造することが可能となる。このため、本発明のフレキシブルプリント配線用基板はあらゆるエレクトロニクス分野に活用でき、汎用性の高い電気電子部品を提供することができる。たとえば、一般的なフレキシブルプリント回路基板からTAB (Tape Automated Bonding)、COF (Chip on Film)、PGA (Package Gate Array) 等のボンディングが必須の配線版にも適用が可能である。また、本発明によれば、この分野の高密度配線板や、高周波基板や、フラット電極等の電気電子部品や、ガスセンサーや、燃料電池用集電体を提供することが可能なフレキシブルプリント回路基板を実現できる。

発明をある程度の詳細さをもって好適な形態について説明したが、この好適形態の現開示内容は構成の細部において変化してしかるべきものであり、各要素の組合せ

や順序の変化は請求された発明の範囲及び思想を逸脱することなく実現し得るものである。

#### 産業上の利用の可能性

本発明は、密着性が非常に強固でエッチングによる高精細パターン化が可能なフレキシブルプリント回路基板及びその製造方法であり、携帯電話、PDA（パーソナル・デジタル・アシスタント）、ノートブック型パソコン、デジタル・スチル・カメラ、液晶ディスプレイ等の電子回路に利用されるフレキシブルプリント回路基板及びその製造方法として有用である。

## 請求の範囲

1. プラスチックフィルム基板の少なくとも片面に直接銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜を有するフレキシブルプリント回路基板において、

前記銅薄膜が表面側に少なくとも結晶構造を有する表面層と、当該表面層と前記プラスチックフィルム基板との間に形成された底面層との2層構造を持ち、前記表面層の結晶構造が結晶格子面指数(200)/(111)でのX線相対強度比が0.1以下であることを特徴とするフレキシブルプリント回路基板。

2. 結晶構造を有する表面層は少なくとも結晶格子面指数(111)を有する結晶粒で構成され、且つ前記結晶構造が柱状構造で構成されたことを特徴とする請求項1に記載のフレキシブルプリント回路基板。

3. 結晶構造を有する表面層は少なくとも結晶格子面指数(111)を有する柱状の結晶粒で構成され、前記結晶粒が円柱状、又は多角形柱状、又はそれらの混合された形状の何れかにより構成されていることを特徴とする請求項1に記載のフレキシブルプリント回路基板。

4. 結晶構造を有する表面層は少なくとも結晶格子面指数(111)を有する柱状の結晶粒で構成され、前記結晶粒がプラスチックフィルム基板に接する底面層側が針状となることを特徴とする請求項1に記載のフレキシブルプリント回路基板。



5. 結晶構造を有する表面層を構成する結晶格子面指数 (1 1 1) の柱状の結晶粒は、前記結晶格子面指数 (1 1 1) の面がプラスチックフィルム面に平行に優先配向することを特徴とする請求項 1 に記載のフレキシブルプリント回路基板。

6. プラスチックフィルム基板上の銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜が少なくとも結晶格子面指数 (1 1 1) を有する結晶粒で構成され、前記結晶粒と前記プラスチックフィルム基板間に多結晶の銅薄膜からなる底面層を有することを特徴とする請求項 1 に記載のフレキシブルプリント回路基板。

7. プラスチックフィルム基板の少なくとも片面に直接銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜を形成し、さらに当該銅薄膜に電解メッキ法により銅が形成されたフレキシブルプリント回路基板において、

前記プラスチックフィルム基板上の銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜は、少なくとも結晶格子面指数 (1 1 1) を有する結晶粒で構成され、前記結晶粒の短い方の粒子径が 20 nm から 100 nm であることを特徴とするフレキシブルプリント回路基板。

8. プラスチックフィルム基板上の銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜が少なくとも結晶格子面指数 (1 1 1) を有する結晶粒で構成され、前記結晶粒と前記プラスチックフィルム基板間に多結晶の銅薄膜からなる底面層を有することを特徴とする請求項 7 に記載のフ

レキシブルプリント回路基板。

9. プラスチックフィルム基板に接する銅又は銅を主成分とする合金からなる底面層の銅薄膜が球状構造を有することを特徴とする請求項6又は請求項8のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板。

10. プラスチックフィルム基板の少なくとも片面に直接銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜を形成し、さらに当該銅薄膜に電解メッキ法にて銅が形成されたフレキシブルプリント回路基板において、

前記プラスチックフィルム基板上の銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜が少なくとも2層構造を有し、プラスチックフィルム基板に接する底面層の銅薄膜が球状構造であり、底面層上の表面層の銅薄膜が柱状構造であり、且つ底面層の球状構造の直径が表面層の柱状構造の粒子径に比べて小さく構成されていることを特徴とするフレキシブルプリント回路基板。

11. プラスチックフィルム基板の少なくとも片面に直接銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜を形成し、さらにその銅薄膜に電解メッキ法にて銅が形成されたフレキシブルプリント回路基板において、

前記プラスチックフィルム基板と銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜との界面における凹凸面の振れ幅が0.5 nmから10 nmの範囲内にあるよう構成されていることを特徴とするフレキシブルプリント回路基板。

12. プラスチックフィルム基板に接する銅又は銅を主

成分とする合金からなる底面層の銅薄膜が多結晶であることを特徴とする請求項 10 又は 11 のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板。

13. プラスチックフィルム基板に接する銅又は銅を主成分とする合金からなる底面層の銅薄膜は直径 10 nm から 80 nm の球状構造であることを特徴とする請求項 9、10 又は 11 のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板。

14. プラスチックフィルム基板に接する銅又は銅を主成分とする合金からなる底面層の銅薄膜の膜厚が 10 nm から 100 nm であることを特徴とする請求項 9、10 又は 11 のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板。

15. プラスチックフィルム基板上の銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜の膜厚が 100 nm から 500 nm であることを特徴とする請求項 1、7、10 又は 11 のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板。

16. 表面層の銅薄膜が結晶格子面指数 (111) を有する結晶粒で構成されていることを特徴とする請求項 10 に記載のフレキシブルプリント回路基板。

17. 表面層を構成する結晶格子面指数 (111) を有する結晶粒の短い方の粒子径が 20 nm から 100 nm であることを特徴とする請求項 10 に記載のフレキシブルプリント回路基板。

18. 表面層の銅薄膜は、プラスチックフィルム基板に

接する底面層側が針状となる柱状構造を有することを特徴とする請求項 10 に記載のフレキシブルプリント回路基板。

19. 表面層の銅薄膜が円柱状、又は多角形柱状、又はそれらの混合された形状の何れかで構成されていることを特徴とする請求項 18 に記載のフレキシブルプリント回路基板。

20. プラスチックフィルム基板が、ポリイミドフィルム、テフロン（登録商標）、及び液晶ポリマーから選ばれる少なくとも 1 つの材料から構成されることを特徴とする請求項 1、7、10 又は 11 のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板。

21. プラスチックフィルム基板を真空中で脱水処理する工程と、

真空中に窒素を含む混合ガスを導入する工程と、

銅又は銅を主成分とする合金からなる金属を溶融させる工程と、

安定放電手段により前記プラスチックフィルム基板に高周波電力を印加し、グロー放電を発生させる工程と、

前記混合ガスと金属をイオン化し、グロー放電により誘起される負のバイアス電圧により、前記イオンを加速し、前記金属を前記プラスチックフィルム基板に蒸着する蒸着工程と、を有し

前記蒸着工程において、少なくとも窒素とアルゴンが導入されるフレキシブルプリント回路基板の製造方法。

22. プラスチックフィルム基板を真空中で脱水処理する工程と、

少なくとも窒素を含む混合ガスを導入し、前記プラスチックフィルム基板に安定放電手段により高周波電力を印加しグロー放電させ、前記混合ガスをイオン化する工程と、

前記プラスチックフィルム工程に誘起される負のバイアス電圧によりイオン化された窒素を含むガスにより、前記プラスチックフィルム基板をプラズマ処理する工程と、

引き続き真空中で、銅又は銅を主成分とする合金からなる金属を熔融させ、アルゴンを含む混合ガスを用いて、前記プラスチックフィルム基板に安定放電手段により高周波電力を印加しグロー放電させ、前記混合ガス及び銅又は銅を主成分とする合金からなる金属をイオン化する工程と、

前記プラスチックフィルム基板に誘起される負のバイアス電圧により前記イオン化された粒子を加速して、前記プラスチックフィルム基板に銅薄膜を蒸着する工程と、

を有することを特徴とするフレキシブルプリント回路基板の製造方法。

23. プラスチックフィルム基板を真空中で脱水処理する工程は

、水の分圧が  $10^{-3}$  Pa 以下となるように脱水する工程を含むことを特徴とする請求項 21 又は 22 のいずれか

に記載のフレキシブルプリント回路基板の製造方法。

24. 少なくとも窒素を含む混合ガスを用いて実施するプラズマ処理する工程は、圧力を  $10^{-3}$  Pa から  $10^{-1}$  Pa の範囲で、且つ前記プラスチックフィルム基板に誘起される負のバイアス電圧が 200 V から 1000 V であることを特徴とする請求項 22 に記載のフレキシブルプリント回路基板の製造方法。

25. 少なくとも窒素を含む混合ガスを用いて実施するプラズマ処理する工程は、ガス全体に占める窒素の容積比が約 50 % から約 100 % の間に設定されている窒素及び不活性ガスを含む混合ガスであることを特徴とする請求項 22 又は 24 のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板の製造方法。

26. 銅薄膜をプラスチックフィルム基板に蒸着する工程において、窒素を含む混合ガスは、ガス全体に占める窒素の容積比が約 1 % から約 20 % の間に設定されている窒素及び不活性ガスを含む混合ガスであることを特徴とする請求項 21 に記載のフレキシブルプリント回路基板の製造方法。

27. 銅薄膜をプラスチックフィルム基板に蒸着する工程は、圧力が  $10^{-3}$  Pa から  $10^{-1}$  Pa の範囲であり、且つ前記プラスチックフィルム基板に誘起される負のバイアス電圧が 200 V から 1000 V であることを特徴とする請求項 21 又は 22 のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板の製造方法。

28. 銅薄膜をプラスチックフィルム基板に蒸着する工程において、蒸着初期には蒸着速度が0.1nm/秒から0.5nm/秒で膜厚10nmから100nmの銅薄膜を成膜し、引き続き蒸着速度が0.5nm/秒から10nm/秒で成膜して、銅薄膜の全膜厚が100nmから500nmであることを特徴とする請求項21又は22のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板の製造方法。

## 補正書の請求の範囲

[2003年9月25日 (25. 09. 03) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1,2,3,4,5,7,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28は補正された；出願当初の請求の範囲6,8は取り下げられた。(8頁)]

1. (補正後) プラスチックフィルム基板の少なくとも片面に直接銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜を有するフレキシブルプリント回路基板において、

前記銅薄膜は、結晶構造を有する表面層と、当該表面層と前記プラスチックフィルム基板との間に多結晶構造を有する底面層との2層構造を持ち、

前記銅薄膜のX線解析パターンにおいて、結晶格子面指数(200)におけるピーク強度を、結晶格子面指数(111)におけるピーク強度で除した値であるX線相対強度比(200)/(111)が0.1以下であって

前記底面層は、窒素を含む混合ガスを用いたプラズマ処理により前記プラスチックフィルム基板上に官能基を生成して、銅又は銅を主成分とする合金からなる金属を形成し、前記金属と前記プラスチックフィルム基板を構成する原子とが化学的結合されて構成されたことを特徴とするフレキシブルプリント回路基板。

2. (補正後) 表面層は少なくとも結晶格子面指数(111)を有する結晶粒で構成され、且つ前記結晶構造が柱状構造で構成されたことを特徴とする請求項1に記載のフレキシブルプリント回路基板。

3. (補正後) 表面層は少なくとも結晶格子面指数(111)を有する柱状の結晶粒で構成され、前記結晶粒が円柱状、又は多角形柱状、又はそれらの混合された



形状の何れかにより構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のフレキシブルプリント回路基板。

4. (補正後) 表面層は少なくとも結晶格子面指数 (1 1 1) を有する柱状の結晶粒で構成され、前記結晶粒の短い方の粒径がプラスチックフィルム基板に接する底面層側で除々に小さくなる針状であることを特徴とする請求項 1 に記載のフレキシブルプリント回路基板。

5. (補正後) 表面層を構成する結晶格子面指数 (1 1 1) の柱状の結晶粒は、前記結晶格子面指数 (1 1 1) の面がプラスチックフィルム面に平行に優先配向することを特徴とする請求項 1 に記載のフレキシブルプリント回路基板。

6. (削除)

7. (補正後) プラスチックフィルム基板の少なくとも片面に直接銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜を形成し、さらに当該銅薄膜に電解メッキ法により銅が形成されたフレキシブルプリント回路基板において、

前記銅薄膜は、結晶構造を有する表面層と、当該表面層と前記プラスチックフィルム基板との間に多結晶構造を有する底面層との 2 層構造を持ち、

前記表面層は、少なくとも結晶格子面指数 (1 1 1) を有する結晶粒で構成され、前記結晶粒の短い方の粒子径が 20 nm から 80 nm であって、

前記底面層は、窒素を含む混合ガスを用いたプラズマ処理により前記プラスチックフィルム基板上に官能基を

生成して、銅又は銅を主成分とする合金からなる金属を形成し、前記金属と前記プラスチックフィルム基板を構成する原子とが化学的結合されて構成されたことを特徴とするフレキシブルプリント回路基板。

8. (削除)

9. (補正後) 底面層が球状構造からなることを特徴とする請求項1又は請求項7のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板。

10. (補正後) プラスチックフィルム基板の少なくとも片面に直接銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜を形成し、さらに当該銅薄膜に電解メッキ法にて銅が形成されたフレキシブルプリント回路基板において、

前記銅薄膜は、柱状の結晶構造を有する表面層と、当該表面層と前記プラスチックフィルム基板との間に球状の多結晶構造を有する底面層との2層構造を持ち、

前記底面層は、窒素を含む混合ガスを用いたプラズマ処理により前記プラスチックフィルム基板上に官能基を生成して、銅又は銅を主成分とする合金からなる金属を形成し、前記金属と前記プラスチックフィルム基板を構成する原子とが化学的結合されて構成され、

前記底面層の球状の結晶構造の結晶粒の直径が前記表面層の柱状の多結晶構造の結晶粒の短い方の粒子径に比べて小さく構成されていることを特徴とするフレキシブルプリント回路基板。

11. (補正後) プラスチックフィルム基板の少なく

とも片面に直接銅又は銅を主成分とする合金からなる銅薄膜を形成し、さらにその銅薄膜に電解メッキ法にて銅が形成されたフレキシブルプリント回路基板において、

前記銅薄膜は、前記プラスチックフィルム基板に接する底面層と前記底面層の上に形成される表面層との少なくとも2層構造を有し、

前記底面層は、窒素を含む混合ガスを用いたプラズマ処理により前記プラスチックフィルム基板上に官能基を生成して、銅又は銅を主成分とする合金からなる金属を形成し、前記金属と前記プラスチックフィルム基板を構成する原子とが化学的結合されて構成され、

前記プラスチックフィルム基板と前記底面層との界面における凹凸面の振れ幅が0.5nmから10nmの範囲内にあるよう構成されていることを特徴とするフレキシブルプリント回路基板。

12. (補正後) 底面層が多結晶であることを特徴とする請求項11に記載のフレキシブルプリント回路基板。

13. (補正後) 底面層が直径10nmから80nmの球状構造であることを特徴とする請求項9、10又は11のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板。

14. (補正後) 底面層の膜厚が10nmから100nmであることを特徴とする請求項9、10又は11のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板。

15. (補正後) 銅薄膜の膜厚が100nmから500nmであることを特徴とする請求項1、7、10又は

1 1 のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板。

1 6 . ( 補 正 後 ) 表面層が結晶格子面指数 ( 1 1 1 ) を有する結晶粒で構成されていることを特徴とする請求項 1 0 に記載のフレキシブルプリント回路基板。

1 7 . ( 補 正 後 ) 表面層を構成する結晶格子面指数 ( 1 1 1 ) を有する結晶粒の短い方の粒子径が 2 0 n m から 8 0 n m であることを特徴とする請求項 1 0 に記載のフレキシブルプリント回路基板。

1 8 . ( 補 正 後 ) 表面層は少なくとも結晶格子面指数 ( 1 1 1 ) を有する柱状の結晶粒で構成され、前記結晶粒の短い方の粒径がプラスチックフィルム基板に接する底面層側で徐々に小さくなる針状であることを特徴とする請求項 1 0 に記載のフレキシブルプリント回路基板。

1 9 . ( 補 正 後 ) 表面層が円柱状、又は多角形柱状、又はそれらの混合された形状の何れかで構成されていることを特徴とする請求項 1 8 に記載のフレキシブルプリント回路基板。

2 0 . ( 補 正 後 ) プラスチックフィルム基板が、ポリイミドフィルム、テフロン ( 登録商標 ) 、及び液晶ポリマーから選ばれる少なくとも 1 つの材料から構成されることを特徴とする請求項 1 、 7 、 1 0 又は 1 1 のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板。

2 1 . ( 補 正 後 ) プラスチックフィルム基板を真空中で脱水処理する工程と、

真空中に窒素を含む混合ガスを導入する工程と、

銅又は銅を主成分とする合金からなる金属を溶融させる工程と、

安定放電手段により前記プラスチックフィルム基板に高周波電力を印加し、グロー放電を発生させる工程と、

前記混合ガスと金属をイオン化し、グロー放電により生成される負の直流誘起電圧により、前記イオンを加速し、前記金属を前記プラスチックフィルム基板に蒸着する蒸着工程と、を有し

前記蒸着工程において、少なくとも窒素とアルゴンが導入されるフレキシブルプリント回路基板の製造方法。

22. (補正後) プラスチックフィルム基板を真空中で脱水処理する工程と、

少なくとも窒素を含む第1の混合ガスを導入し、前記プラスチックフィルム基板に安定放電手段により高周波電力を印加しグロー放電させ、前記第1の混合ガスをイオン化する工程と、

前記プラスチックフィルム基板に誘起される負の直流電圧でイオン化された前記第1の混合ガスにより、前記プラスチックフィルム基板をプラズマ処理する工程と、

引き続き真空中で、銅又は銅を主成分とする合金からなる金属を溶融させ、アルゴンを含む第2の混合ガスを用いて、前記プラスチックフィルム基板に安定放電手段により高周波電力を印加しグロー放電させ、前記第2の混合ガス及び銅又は銅を主成分とする合金からなる金属をイオン化する工程と、

前記プラスチックフィルム基板に誘起される負の直流電圧により前記イオン化された第2の混合ガス及び銅又は銅を主成分とする合金からなる金属の粒子を加速して、前記プラスチックフィルム基板に銅薄膜を蒸着する工程と、

を有することを特徴とするフレキシブルプリント回路基板の製造方法。

23. (補正後) プラスチックフィルム基板を真空中で脱水処理する工程は、水の分圧が $10^{-3}$  Pa以下となるように脱水する工程を含むことを特徴とする請求項21又は22のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板の製造方法。

24. (補正後) 少なくとも窒素を含む第1の混合ガスを用いて実施するプラズマ処理する工程は、真空度を $10^{-3}$  Paから $10^{-1}$  Paの範囲で、且つ前記プラスチックフィルム基板に誘起される負の直流電圧が200 Vから1000 Vであることを特徴とする請求項22に記載のフレキシブルプリント回路基板の製造方法。

25. (補正後) 少なくとも窒素を含む第1の混合ガスを用いて実施するプラズマ処理する工程は、ガス全体に占める窒素の容積比が50%から99.99%の間に設定されている窒素及び不活性ガスを含む混合ガスであることを特徴とする請求項22又は24のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板の製造方法。

26. (補正後) 金属をプラスチックフィルム基板に

蒸着する工程において、窒素を含む混合ガスは、ガス全体に占める窒素の容積比が約 1 % から約 20 % の間に設定されている窒素及び不活性ガスを含む混合ガスであることを特徴とする請求項 21 に記載のフレキシブルプリント回路基板の製造方法。

27. (補正後) 金属をプラスチックフィルム基板に蒸着する工程は、真空度を  $10^{-3}$  Pa から  $10^{-1}$  Pa の範囲で、且つ前記プラスチックフィルム基板に誘起される負の直流電圧が 200 V から 1000 V であることを特徴とする請求項 21 又は 22 のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板の製造方法。

28. (補正後) 金属をプラスチックフィルム基板に蒸着する工程において、蒸着初期には蒸着速度を 0.1 nm / 秒 から 0.5 nm / 秒 で膜厚 10 nm から 100 nm の銅薄膜を成膜し、引き続き蒸着速度を 0.5 nm / 秒 から 10 nm / 秒 で成膜し、銅薄膜の全膜厚が 100 nm から 500 nm であることを特徴とする請求項 21 又は 22 のいずれかに記載のフレキシブルプリント回路基板の製造方法。

## 条約第 19 条 (1) に基づく説明書

請求の範囲第 1 項の補正は、明細書の記載に基づき本発明の内容を明確に致しました。

請求の範囲第 4 項及び第 18 項の補正は、「針状」という記載をより具体的に定義して本発明を明確に致しました。

請求の範囲第 7 項及び第 17 項の補正は、明細書の記載に対応するように致しました。

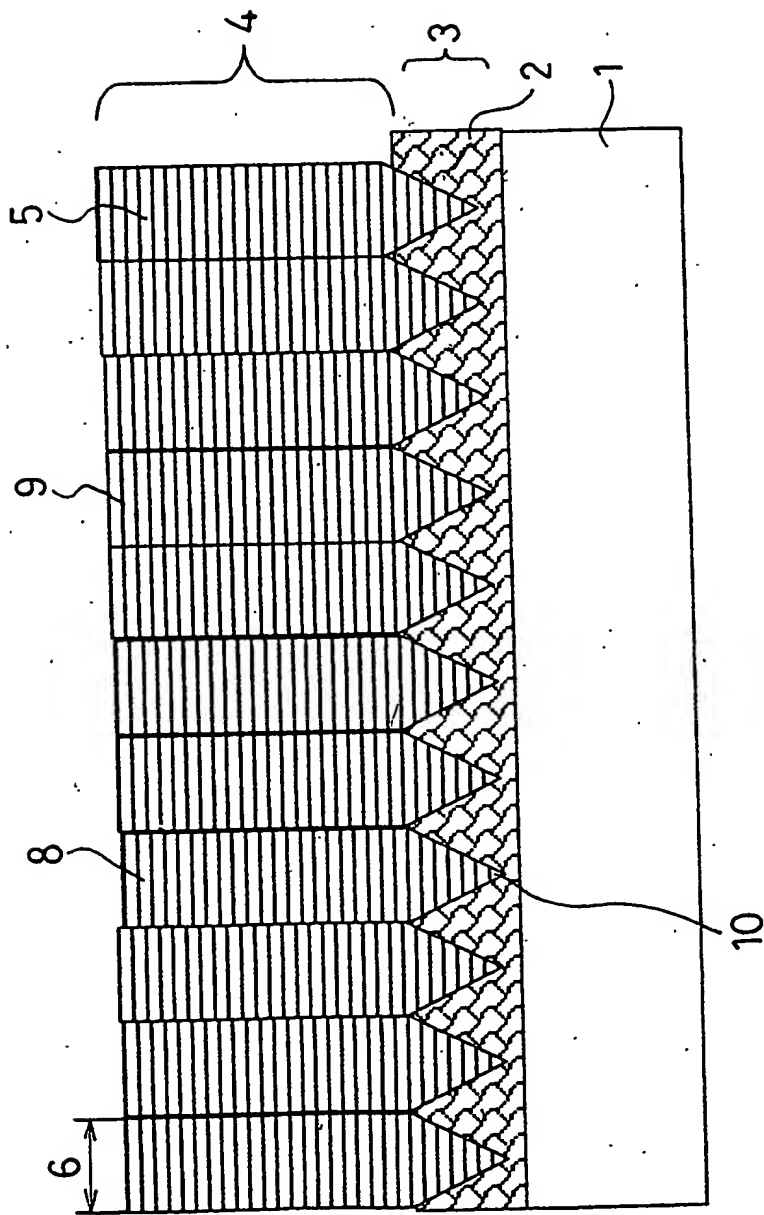
請求の範囲第 10 項及び第 11 項の補正は、明細書の記載に基づき本発明の内容を明確に致しました。

請求の範囲第 22 項の補正は、各種混合ガスを区分けして本発明の内容を明確に致しました。

請求の範囲第 25 項においては、「約」という用語を削除し、混合ガスの定義を明細書の記載に基づき補正致しました。

さらに、本発明をより明瞭にして、引用例との差異を明確にするために、請求の範囲第 1 項、第 7 項、第 10 項、及び第 11 項の各内容に「底面層は、窒素を含む混合ガスを用いたプラズマ処理によりプラスチックフィルム基板上に官能基を生成して、銅又は銅を主成分とする合金からなる金属を形成し、金属とプラスチックフィルム基板を構成する原子とが化学的結合されて構成された」という内容を追記致しました。





2/16

図 2

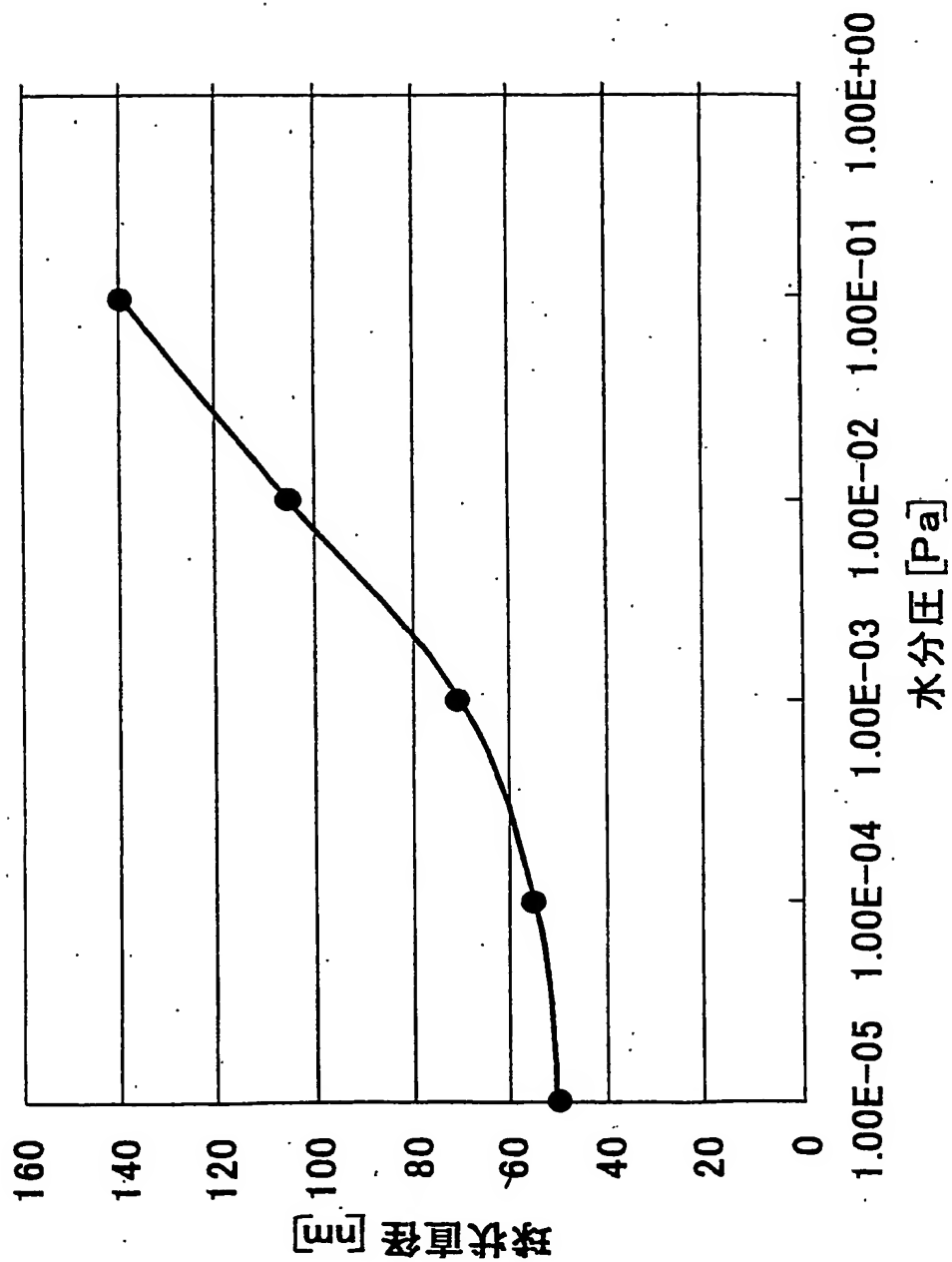
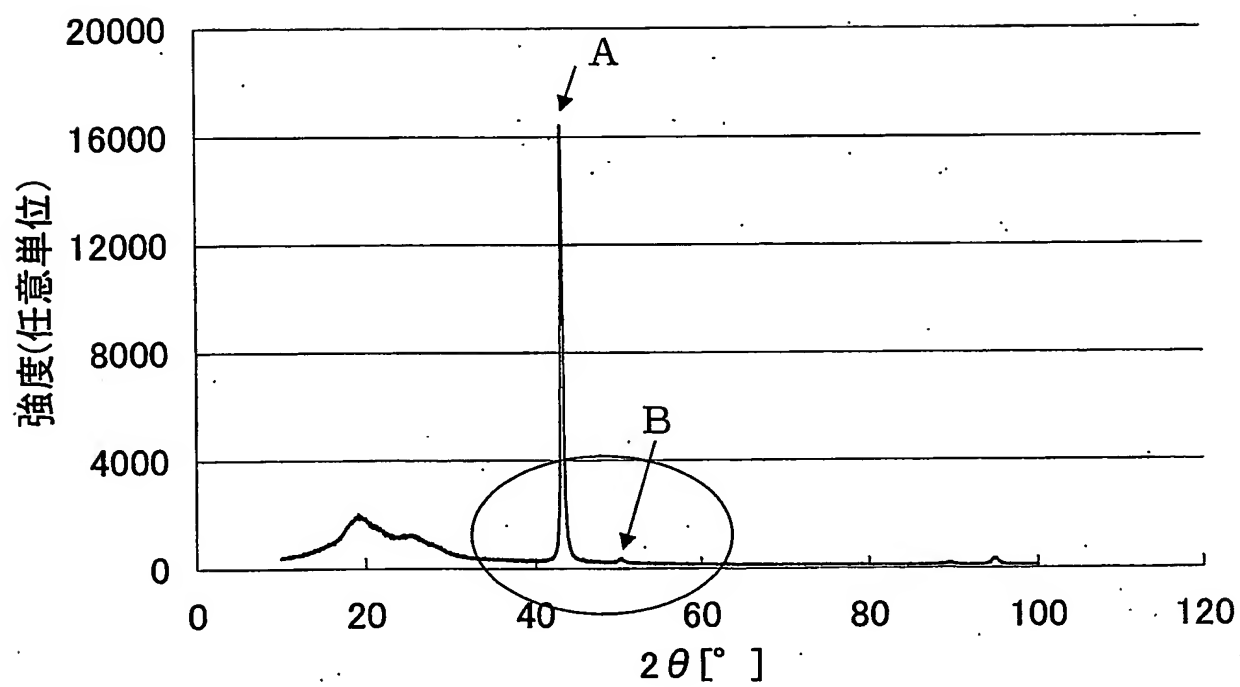


図 3

3/16



4/16

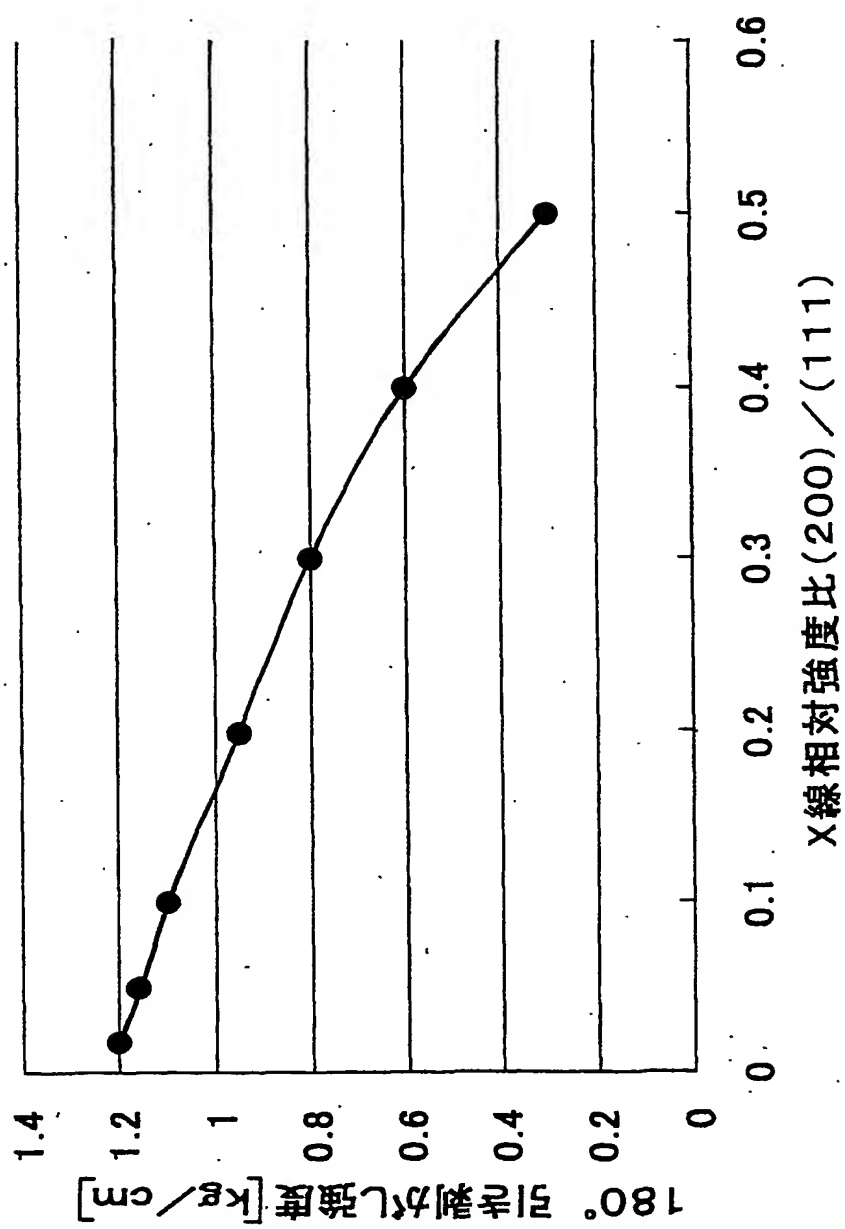
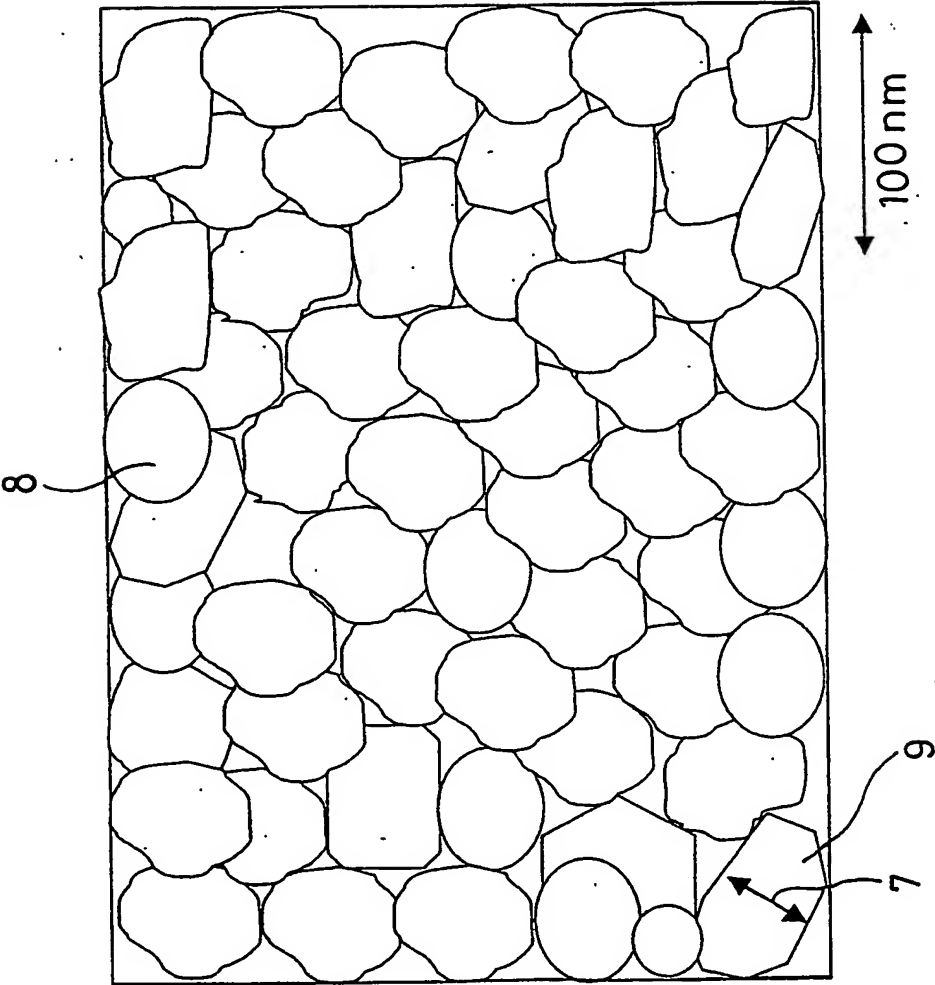
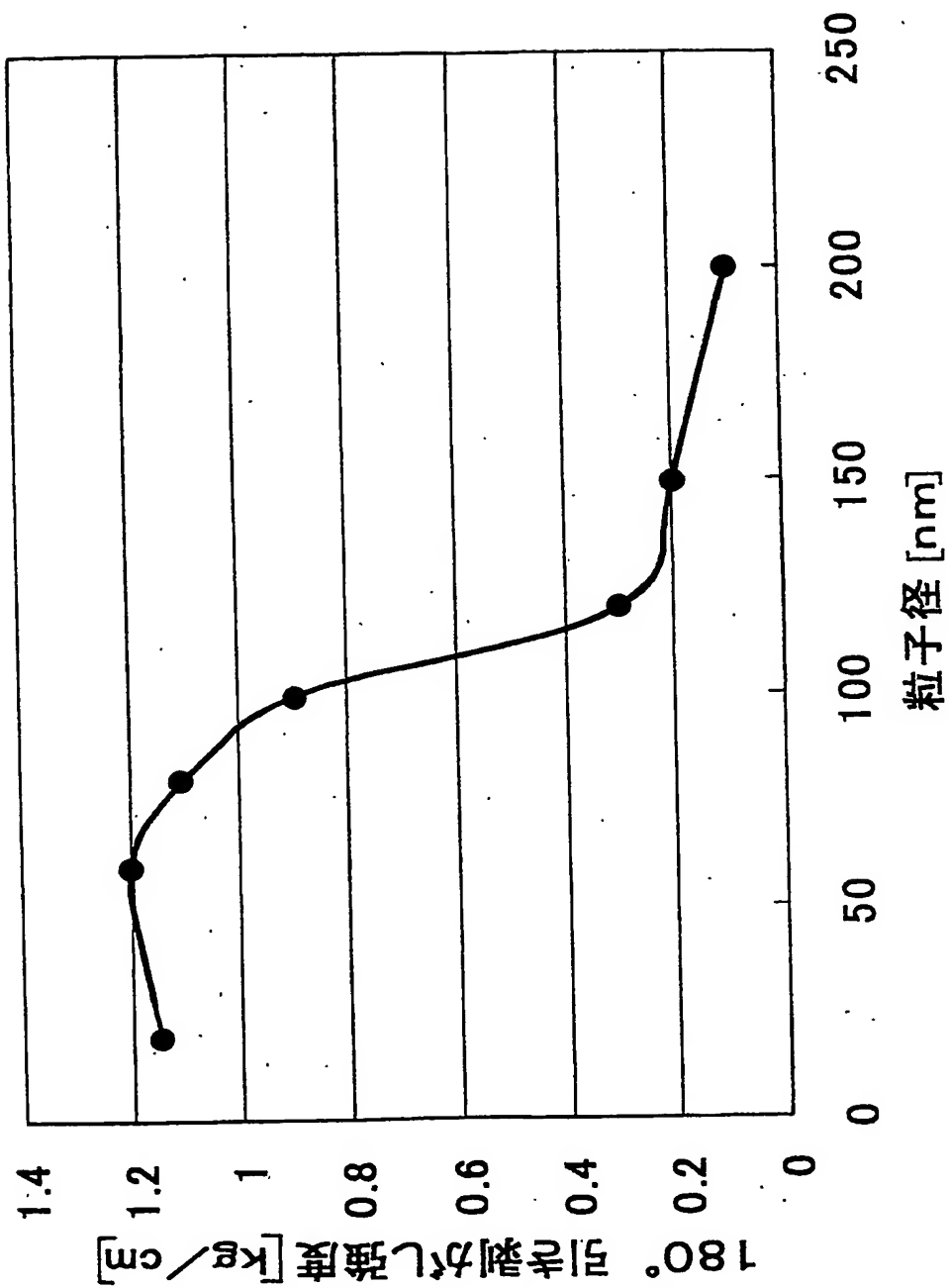


図 5

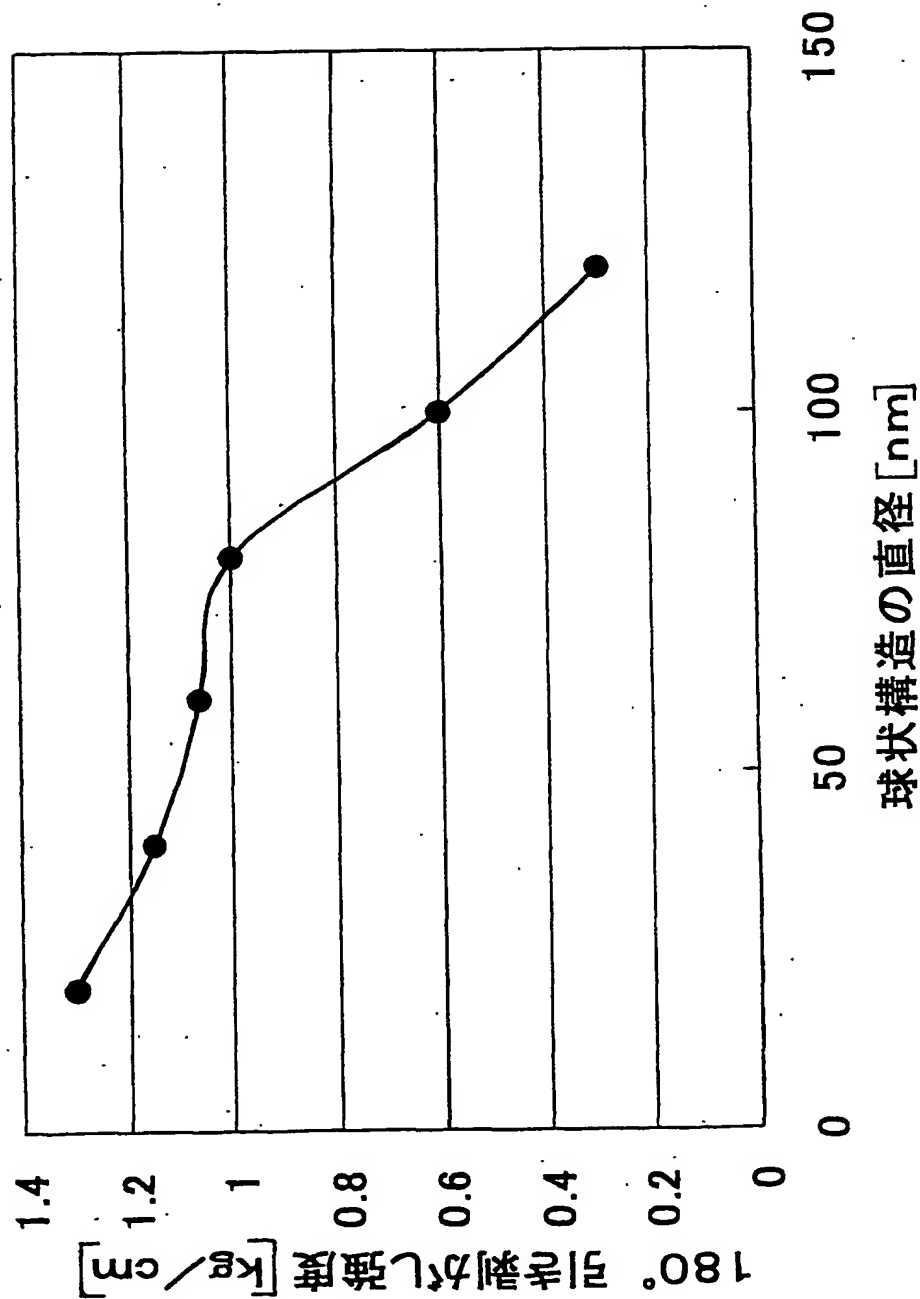


6/16

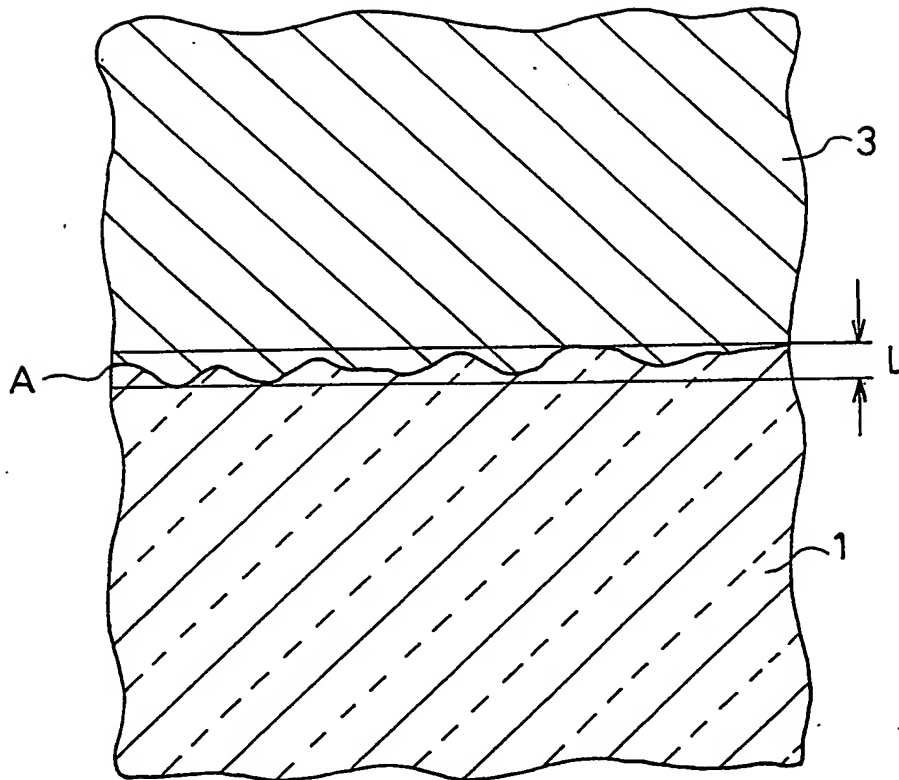


7/16

図7

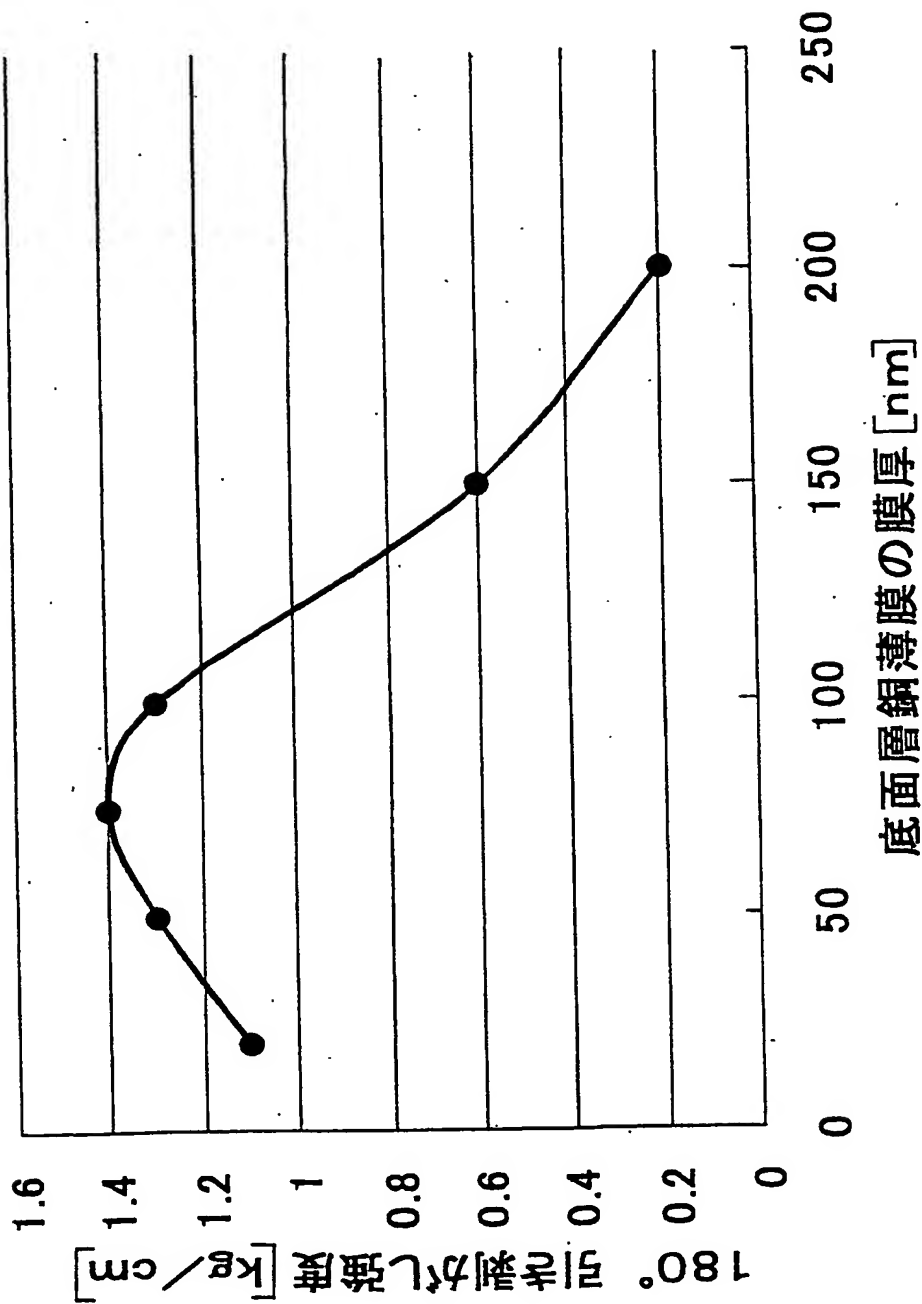


8/16





9/16



10

10/16

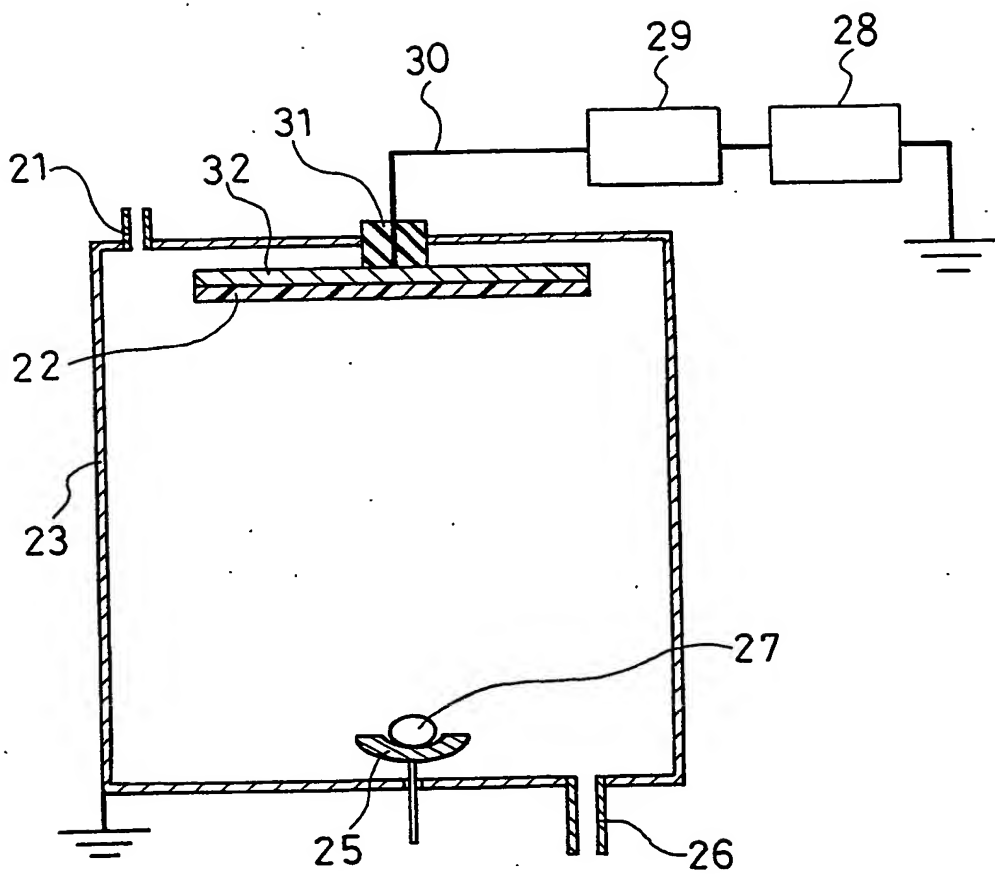


図 1 1

11/16

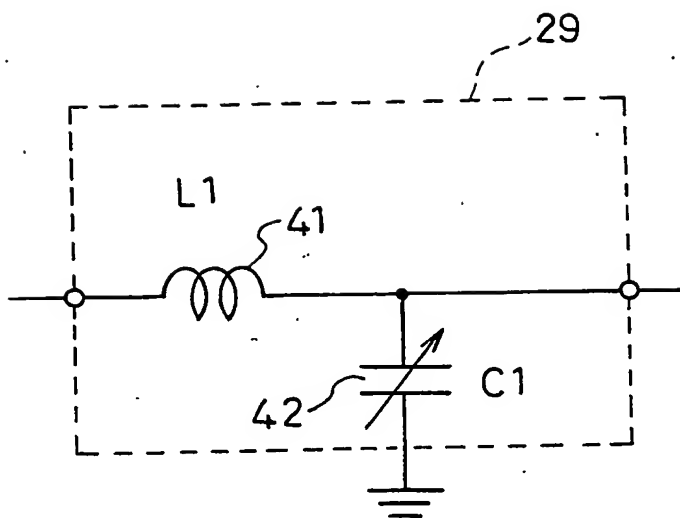
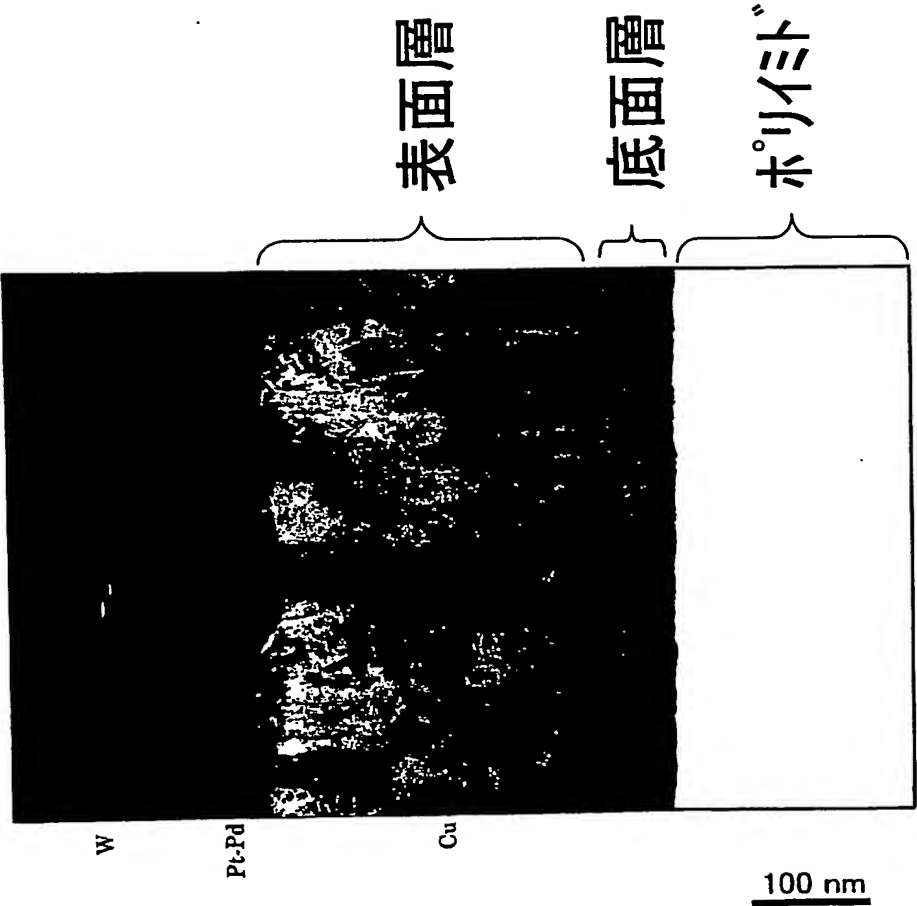


図 12



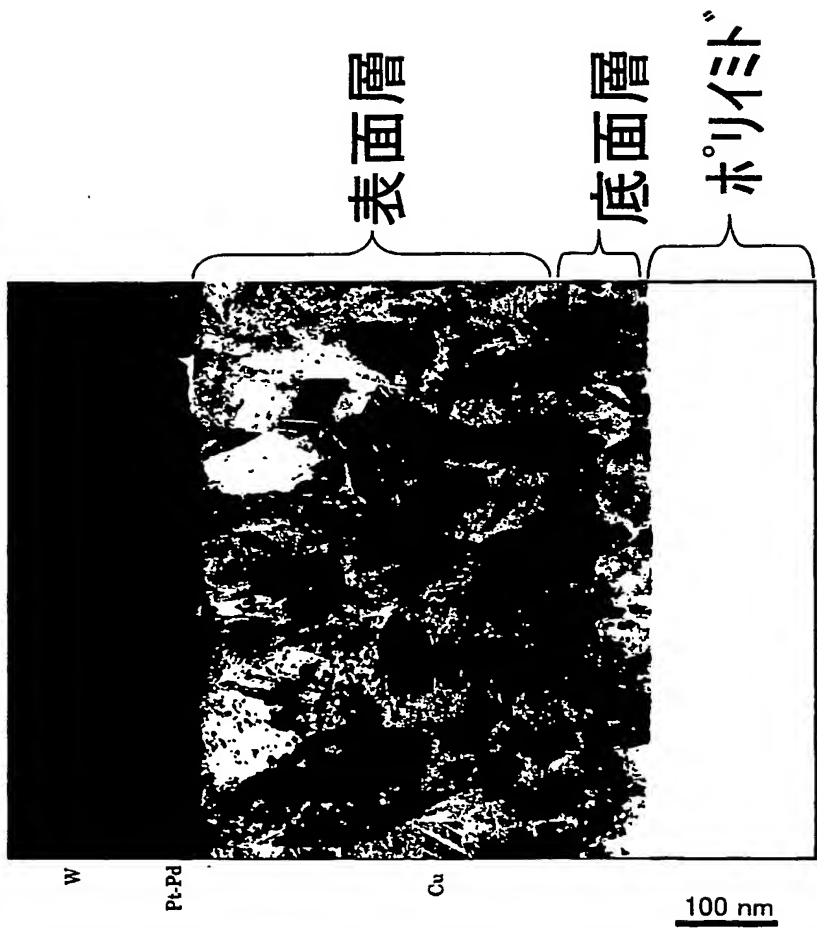
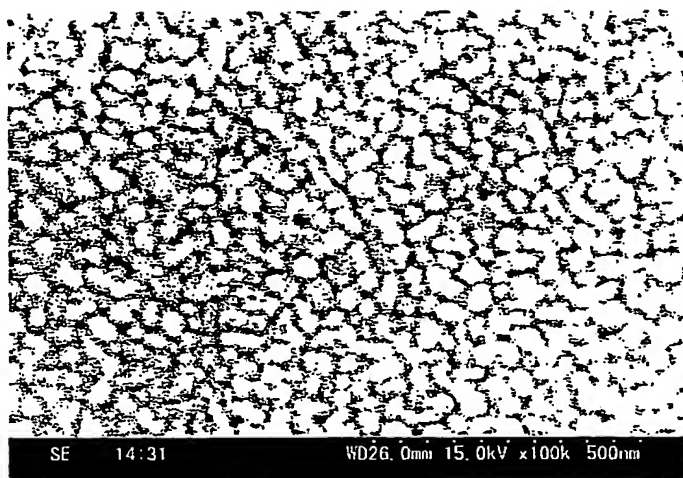


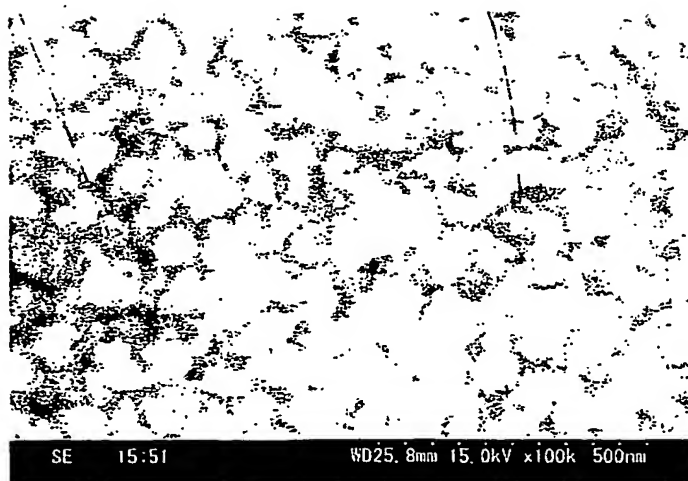
図13

14/16

図 14



(a)



(b)

図 15

15/16

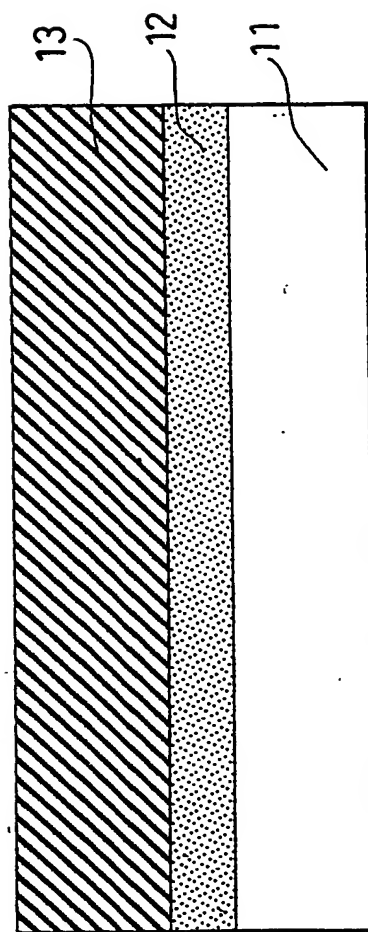
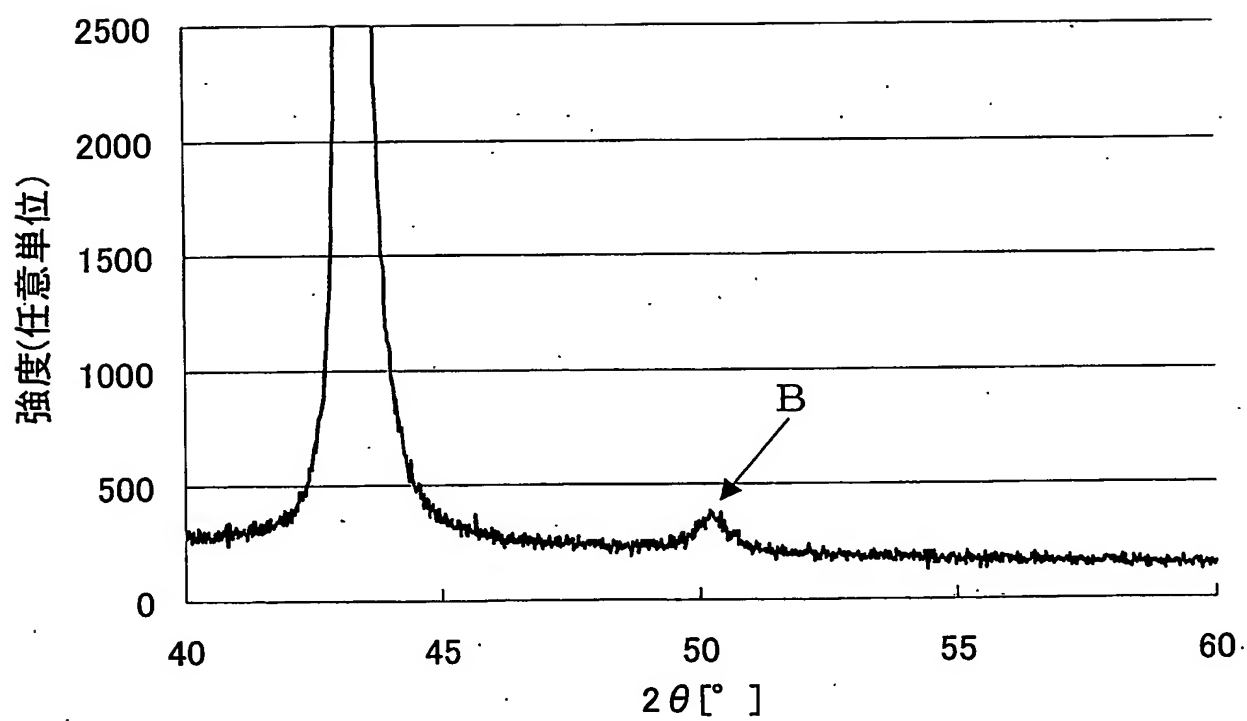


図 16

16/16





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04925

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H05K1/09, 3/38, B32B15/08, C25D7/06, C23C14/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H05K1/09, 3/38, B32B15/08, C25D5/00-7/12, C23C14/00-14/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 9-51163 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 18 February, 1997 (18.02.97), (Family: none)	11, 15, 20 1-10, 12-14, 16-19 21-28
Y A	JP 2001-151916 A (Oji Paper Co., Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), (Family: none)	1-10, 12-14, 16-19 21-28
A	JP 5-230643 A (International Business Machines Corp.), 07 September, 1993 (07.09.93), (Family: none)	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
04 July, 2003 (04.07.03)

Date of mailing of the international search report  
15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04925

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-136548 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 01 June, 1993 (01.06.93), (Family: none)	1-28
A	WO 97/38851 A1 (GOULD ELECTRONICS INC.), 23 October, 1997 (23.10.97), & US 6171714 B1 & JP 2000-508265 A	1-28

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H05K 1/09, 3/38, B32B 15/08,  
C25D 7/06,  
C23C 14/32

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H05K 1/09, 3/38, B32B15/08,  
C25D 5/00-7/12,  
C23C 14/00-14/58

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y  A	JP 9-51163 A (三井東圧化学株式会社) 1997. 02. 18 (ファミリーなし)	11, 15, 20 1-10, 12-14, 16-19 21-28
Y  A	JP 2001-151916 A (王子製紙株式会社) 2001. 06. 05 (ファミリーなし)	1-10, 12-14, 16-19 21-28

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 07. 03

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

落合 弘之



3S 2921

電話番号 03-3581-1101 内線 6222

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-230643 A (インターナショナル・ビジネスマシーンズ・コーポレーション) 1993.09.07 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 5-136548 A (信越化学工業株式会社) 1993.06.01 (ファミリーなし)	1-28
A	WO 97/38851 A1 (GOULD ELECTRONICS INC.) 1997.10.23 & US 6171714 B1 & JP 2000-508265 A	1-28